

Über Substitutionsreaktionen
an Borazanen und Boroxanen

Alfred Schmidpeter

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0032

Über Substitutionsreaktionen an Borazanen und Boroxanen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Alfred Schmidpeter

aus

München

München 1960



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Nov. 1960

30. NOV. 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1956 bis Oktober 1958 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Egon Wiberg

gebührt an dieser Stelle für vielfache Anregungen, stete Förderung und Unterstützung mein besonderer Dank.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
I. <u>Die Substituierbarkeit des Halogens in Trihalogen-trialkyl- borazanen</u>	3
1. Die Substitution nach S_N1	3
2. Die Substitution nach S_N2	4
3. Die aktivierte S_N1 -Reaktion	7
II. <u>Substitutionsreaktionen an B-Trifluor-borazanen $R_3N \cdot BF_3$</u>	8
1. Vorbemerkungen über die Solvolyse von $(CH_3)_3N \cdot BF_3$	8
2. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ mit BCl_3	10
3. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ mit $AlCl_3$	11
4. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ mit AlI_3	11
5. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ mit HCl	12
6. Die Umsetzung von $C_5H_5N \cdot BF_3$ mit $AlCl_3$	13
7. Die Umsetzung von $C_5H_5N \cdot BF_3$ mit AlI_3	13
8. Schlussfolgerungen	14
a) Die Substitutionsreaktion und ihr Mechanismus	14
b) Die präparative Bedeutung der Substitutionsreaktion ...	16
9. Übertragung der Substitutionsreaktion auf isostere Kohlenstoff- verbindungen. Die Umsetzung von Benzotrifluorid $C_6H_5 \cdot CF_3$ mit $AlCl_3$...	17
III. <u>Substitutionsreaktionen an B-Trichlor-borazanen $R_3N \cdot BCl_3$ und B-Tribrom-borazanen $R_3N \cdot BBr_3$</u>	19
1. Vorbemerkungen	19
2. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ und $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ mit $NaOC_2H_5$	20
3. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ mit CH_3MgBr	20
4. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ mit LiC_6H_5	21
5. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ mit $SbCl_5$	21
6. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ mit $AlBr_3$	21
7. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ mit AlI_3	22
8. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ und $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ mit $AgNO_3$ in Methanol	22
9. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ mit $AgNO_3$ in Benzol ...	24
10. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ und $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ mit AgF	25
11. Die Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ und $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ mit Ag_2SO_4	27

12. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Mg und von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit Na	30
13. Schlussfolgerungen	30
14. Darstellung und Eigenschaften weiterer Trichlor-trialkyl-borazane	31
a) Allgemeines	31
b) B-Trichlor-N-triäthyl-borazan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	32
c) B-Trichlor-N-benzylmethyl-borazan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	35
d) B-Trichlor-N-diäthylmethyl-borazan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	35
e) Der sterische Einfluss der Substituenten am Stickstoff ..	35
f) B-Trichlor-N-2-Chloräthylmethyl-borazan $\text{ClC}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	38
g) B-Hexachlor-N-tetramethyläthylen-diborazan $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	38
IV. <u>Substitutionsreaktionen an B-Trijod-borazanen $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$</u>	39
1. Vorbemerkungen	39
2. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit J_2	40
3. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit JCl	42
4. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit Mg und Ag	42
V. <u>Substitutionsreaktionen an B-Trichlor-boroxanen $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$</u>	43
1. Vorbemerkungen	43
2. Die Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Mg und MgJ_2	44
a) Die Umsetzung mit Mg, Katalysierung durch J_2	44
b) Das Reaktionsschema	44
c) Die Umsetzung mit MgJ_2	45
d) Übertragung der Reaktion auf andere Halogenide	46
3. Die Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4	47
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	53
I. Reaktionen des Trifluor-borazans $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$	53
Versuch 1: Äthanalyse von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$, Verfolgung durch Leitfähigkeitsmessung	53
Versuch 2: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit BCl_3 im Über- schuss	54
Versuch 3: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit BCl_3 im Molverhältnis 3 : 1	54

Versuch 4:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlCl_3 im Überschuss	55
Versuch 5:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlI_3 im Überschuss	56
	a) Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BI}_3$	56
	b) Alkoholyse und Analyse von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BI}_3$	57
Versuch 6:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit HCl	58
II.	<u>Reaktionen des Pyridin-bortrifluorids $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$</u>	59
Versuch 7:	Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlCl_3	59
	a) Umsetzung in siedendem Benzol	60
	b) Umsetzung bei 25°	60
Versuch 8:	Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlI_3	60
III.	<u>Reaktionen des Benzotrifluorids $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$</u>	62
Versuch 9:	Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CF}_3$ mit AlCl_3 bei 110°	62
Versuch 10:	Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CF}_3$ mit AlCl_3 in Petroläther	62
Versuch 11:	Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CF}_3$ mit unterschüssigem AlCl_3	63
IV.	<u>Reaktionen des Trichlor-borazans $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und Tribrom- borazans $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$</u>	64
Versuch 12:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit NaOC_2H_5	64
Versuch 13:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit NaOC_2H_5	64
Versuch 14:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit CH_3MgBr	65
Versuch 15:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit LiC_6H_5	65
Versuch 16:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit CH_2N_2	66
Versuch 17:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit SbCl_5	66
Versuch 18:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlBr_3	66
Versuch 19:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlI_3	69
Versuch 20:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgNO_3 in Methanol	70
Versuch 21:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgNO_3 in Benzol	70
Versuch 22:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit AgF	73
Versuch 23:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgF im Molver- hältnis 1 : 3,5	74
Versuch 24:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgF im Überschuss	76

Versuch 25:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4	77
Versuch 26:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Ag_2SO_4 , thermische Zersetzung des Reaktionsproduktes	78
Versuch 27:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Ag_2SO_4 , Hydrolyse des Reaktionsproduktes	81
Versuch 28:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Mg	83
Versuch 29:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit Na	83
V.	<u>Darstellung weiterer Trichlor-trialkyl-borazane</u>	84
Versuch 30:	Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	84
Versuch 31:	Äthanolyse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$, Verfolgung durch Leitfähigkeitsmessung	86
Versuch 32:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit CH_2N_2	87
Versuch 33:	Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	88
Versuch 34:	Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	89
Versuch 35:	Darstellung von $\text{ClC}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	90
Versuch 36:	Darstellung von $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	90
VI.	<u>Reaktionen des Trijod-borazans $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$</u>	92
Versuch 37:	Die J_2 -katalysierte Solvolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$	92
Versuch 38:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit J_2	93
	a) Umsetzung in benzolischer Lösung	93
	b) Umsetzung in der Gasphase	93
Versuch 39:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit JCl	94
Versuch 40:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit Mg	94
Versuch 41:	Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit Ag	95
VII.	<u>Reaktionen des Trichlor-boroxans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$</u>	95
Versuch 42:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Mg	95
Versuch 43:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Mg und J_2	96
Versuch 44:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit MgJ_2	96
Versuch 45:	Umsetzung von BCl_3 mit MgJ_2 in Schwefelkohlenstoff	97
Versuch 46:	Umsetzung von BCl_3 mit MgJ_2 in Acetonitril	97
Versuch 47:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ mit MgJ_2	97
Versuch 48:	Umsetzung von SiF_4 mit MgJ_2	98
Versuch 49:	Umsetzung von SiCl_4 mit MgJ_2	98
Versuch 50:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4	98
Versuch 51:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4 , Versuch einer Extraktion des Reaktionsproduktes	99
Versuch 52:	Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4 , thermische Zersetzung des Reaktionsproduktes	100

	Seite
Versuch 53: Umsetzung von $(C_2H_5)_2O \cdot BCl_3$ mit Ag_2SO_4 , Hydrolyse des Reaktionsproduktes	101
VIII. <u>Zur Darstellung einiger Ausgangssubstanzen</u>	102
Versuch 54: Reinigung von technischem BCl_3	102
Versuch 55: Darstellung von AlJ_3	104
Versuch 56: Darstellung von MgJ_2	104
a) Zur Darstellung des Ätherates	104
b) Entätherung des Ätherats	105
D. <u>Zusammenfassung</u>	107

A. Aufgabenstellung

"The resemblance of boron to silicon is very marked. Its halides, like those of silicon but unlike those of carbon, are easily hydrolysed."

Die in diesem Satz (A.F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry ¹⁾) zum Ausdruck kommende Schrägbeziehung Bor-Silicium kann nicht in Frage gestellt werden. Dagegen soll hier die Frage aufgeworfen werden, ob sich die Bor-Halogen-Bindung an sich in ihrer Reaktivität tatsächlich so sehr von der Kohlenstoff-Halogen-Bindung unterscheidet, oder ob sich nicht bei detaillierterer Betrachtung im Verhalten der Halogenverbindungen der beiden Nachbarn im Periodensystem doch Entsprechungen finden. Die Frage erscheint uns insofern berechtigt, als man in den Borazanen, etwa dem von E. WIBERG und W. SÜTTERLIN ²⁾ erstmals dargestellten B-Trichlor-N-trimethyl-borazan, Derivate der Borhalogenide kennt, die bezüglich der Hydrolysebeständigkeit den Alkylhalogeniden in nichts nachstehen.

Das chemische Verhalten der Borhalogenide wird dominierend bestimmt von dem Vorhandensein der Oktettlücke. Die Substitution des Halogens bei Einwirkung eines nukleophilen Agens erfolgt mittelbar über eine primäre Addition desselben an das Boratom ³⁾. Will man zu einer Aussage über die Reaktivität der Bor-Halogen-Bindung an sich kommen, etwa im Vergleich zu der der Kohlenstoff-Halogen-Bindung in Alkylhalogeniden, so bieten Umsetzungen der B-Halogen-borazane $R_3N \cdot BX_3$ dafür eine Möglichkeit. In diesen ist, solange nicht die zur thermischen Dissoziation der B-N-Bindung nötige Energie aufgebracht wird, die Elektronenlücke blockiert. Eine Umsetzung, die hier zur Substitution des Halogens führt (oder nicht führt), gibt demzufolge unmittelbare Auskunft über die Reaktionsbereitschaft des an Bor gebundenen Halogens.

Davon ausgehend, haben wir uns in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, Substitutionsreaktionen an B-Trihalogen-borazanen aufzufinden und zu studieren. Wir haben uns dabei auf die B-Trihalogen-N-trialkyl-borazane ⁴⁾ beschränkt, um anderweitige Reaktionsmöglichkeiten, bedingt durch die grosse Beweglichkeit der Protonen in den am Stickstoff nicht vollständig alkylierten Borazanen, auszuschliessen.

¹⁾ A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford 1945, 488.

²⁾ E. Wiberg und W. Sütterlin, Z. anorg. allg. Chem. 202, 31 (1931).

³⁾ E. Wiberg und W. Sütterlin, Z. anorg. allg. Chem. 202, 37 (1931).

⁴⁾ Wo ein Missverständnis ausgeschlossen ist, wird im folgenden in den Namen der Borazane die Bezeichnung der Substituentenstellung durch B- und N-fortgelassen. Übereinkunftsgemäss sollen sich die zuerst genannten Substituenten auf das Bor, die zuletztgenannten auf den Stickstoff beziehen.

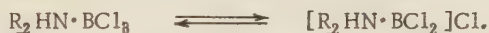
B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Die Substituierbarkeit des Halogens in Trihalogen-trialkyl-borazanen

1. Die Substitution nach S_N1

Der Ersatz eines Halogens in einem Trihalogen-trialkyl-borazan kann, den Polaritätsverhältnissen entsprechend, stets nur in einer nukleophilen Substitution erfolgen. Dabei sind zunächst die beiden Möglichkeiten einer Reaktion nach S_N1 oder S_N2 in Betracht zu ziehen: Der neu eintretende, nukleophile Ligand besetzt entweder die durch eine vorausgegangene Ablösung des Halogens freigewordene Stelle, oder er verdrängt aktiv das Halogen aus seiner Bindung. In beiden Fällen verbleibt das bindende Elektronenpaar dem Halogen.

Nach P. BUCHHEIT ⁴⁾ gehen die Trichlor-dialkyl-borazane R₂HN·BCl₃ bei ihrer Darstellung rasch in die "Chlorhydrate der entsprechenden Borazene" über. Dies kann nur verstanden werden als Einstellung eines Dissoziationsgleichgewichtes



Mit anderen Worten: durch die Anlagerung der Aminmolekel wird die Polarität der Bor-Halogen-Bindung erhöht, ein Halogen wird (im Rahmen eines Gleichgewichtes) ionogen abgelöst. Da hierfür nur die Donoreigenschaft desamins von massgebender Bedeutung ist, sollten die angegebenen Verhältnisse ohne weiteres auf die Trihalogen-trialkyl-borazane R₃N·BX₃ übertragbar sein. Eine Substitution des Halogens X sollte dementsprechend schon bei Einwirkung eines schwach basischen Agens Y⁻ leicht vonstatten gehen:



Schon die Hydrolysebeständigkeit der Trihalogen-trialkyl-borazane lässt jedoch erkennen, dass, ganz im Gegensatz zur Reaktionsfähigkeit von freiem Borchlorid und Borbromid, bei den sich durch Addition von Trimethylamin davon ableitenden Trihalogen-trimethyl-borazanen die Halogenatome durch nukleophile Agenzien nicht spontan substituiert werden. Das bedeutet, dass trotz der gesteigerten Polarität der Bor-Halogen-Bindung die Aktivierungsenergie für eine ionische oder kryptoionische Loslösung des Halogens im normalen Temperaturbereich der Lösungsmittelreaktionen nicht aufgebracht wird. Eine ionogene

⁴⁾ Dissertation P. Buchheit, München 1942.

Formulierung der Bor-Halogen-Bindung erscheint deshalb hier nicht berechtigt und muss auch für andere B-Halogen-borazane in Zweifel gezogen werden.

2. Die Substitution nach S_N2

Wenn nun auch eine Substitution nach S_N1 am Trihalogen-trimethyl-borazan nicht stattfindet, so sollte man doch eine Substituierbarkeit nach S_N2 erwarten dürfen, die zumindest der eines Alkylhalogenids entspricht. Im Gegensatz zu dieser Erwartung haben unsere Versuche (12-15) eine Beständigkeit des Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazans gegen nukleophile Agenzien ergeben, die über die eines normalen Alkylhalogenids hinausgeht.

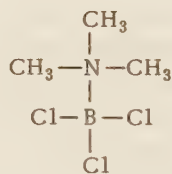
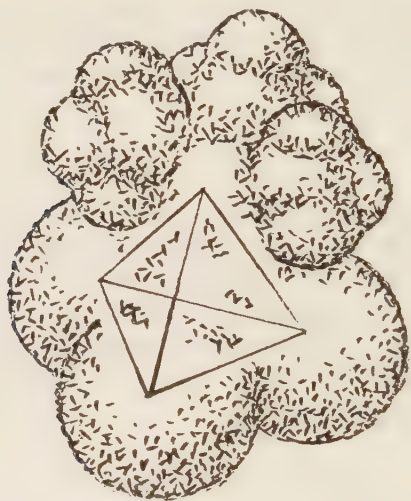


Abb. 1 Kalottenmodell des Trichlor-trimethyl-borazans

Zur Erklärung dieses Tatbestandes muss auf die speziellen sterischen Verhältnisse in diesen Borazanen eingegangen werden. Substitutionen nach S_N2 verlaufen ja unter "WALDEN-Umkehr", der eintretende Substituent greift von der der substituierbaren Stelle entgegengesetzten Seite an. In unserem Falle müsste das nukleophile Agens eine der an den Stickstoff angrenzenden drei Flächen des Valenztetraeders des Bors attackieren (Abb. 1). Eine einfache Modellbetrachtung lässt erkennen, dass ein solcher Angriff mit zunehmender Alkylierung des Stickstoffs erschwert wird und schliesslich beim N-Trialkyl-borazan unmöglich geworden ist. Dem nukleophilen Agens wird die Annäherung an das Boratom längs der Verlängerungsgeraden der Bor-Halogen-Bindungen von den dicht gepackten Alkylgruppen verwehrt.

Ein Vergleich mit Isosteren unterstreicht die Gültigkeit dieser Deutung der Reaktionsträgheit der N-Trialkyl-borazane. Die den hier speziell in Frage stehenden Borazanen $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) streng isosteren Kohlenstoffverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CX}_3$ sind zwar noch nicht bekannt, doch gelten die Überlegungen in gleicher Weise für den gut untersuchten Fall der Neopentylhalogenide $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{X}$. Die Neopentylhalogenide werden als äusserst reaktionsträge beschrieben⁵⁾, speziell die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen verlaufen abnorm langsam⁶⁾.

Beim Vergleich der Isosteren ist noch zu beachten, dass der abschirmende Effekt der drei Methylgruppen von der Grösse des Zentralatoms, an das sie gebunden sind, abhängt, und zwar umso stärker sein wird, je kleiner das Zentralatom ist, je dichter also die Methylgruppen zusammenrücken. Der im Vergleich zum Kohlenstoff etwas kleinere Kovalenzradius des Stickstoffs lässt dann bei den Trihalogen-trimethyl-borazanen eine gegenüber den Neopentylhalogeniden noch weiter verringerte Reaktionsfähigkeit nach $\text{S}_{\text{N}}2$ erwarten. Die Silico-neopentylhalogenide $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{CH}_2\text{X}$ andererseits, in denen das sehr viel grössere Silicium die Stelle des Kohlenstoffs bzw. Stickstoffs einnimmt, erweisen sich folgerichtigerweise hinsichtlich der Substitution nach $\text{S}_{\text{N}}2$ als kaum weniger reaktionsfähig als ein normales Alkylhalogenid⁷⁾.

Tabelle 1, relative Geschwindigkeit (RG.) der Reaktion primärer Alkylbromide $(\text{CH}_3)_n\text{CH}_{(n-3)}\text{CH}_2\text{Br}$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ in Alkohol bei 55° ⁹⁾

	Äthyl-	n-Propyl-	i-Butyl-	Neopentyl-bromid
n =	0	1	2	3
RG. =	1	0,82	0,03	0,000042

Unsere Modellbetrachtung lässt ferner erwarten, dass der Abschirmungseffekt der Alkylgruppen weitgehend verloren geht, wenn nur mehr zwei Methyl- (oder allgemein Alkyl-)gruppen am Stickstoff gebunden sind. In der Isosterieübertragung wird diese Erwartung durch einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Neopentyl- und Isobutylhalogeniden, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{X}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{HC}\cdot\text{CH}_2\text{X}$, bestätigt⁸⁾; vgl. Tabelle 1. In den B-Halogen-N-dialkyl-borazanen ist nun tatsächlich das Halogen leicht substituierbar.

⁵⁾ F.C. Whitmore und G.H. Fleming, J. Amer. chem. Soc. 55, 4161 (1933).

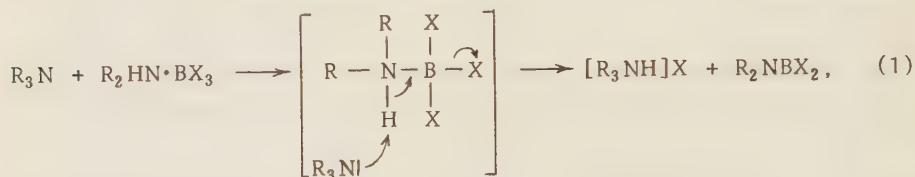
⁶⁾ F. Dostrovsky und E.D. Hughes, J. chem. Soc. (London) 1946, 157 ff.

⁷⁾ F.C. Whitmore und L.H. Sommer, J. Amer. chem. Soc. 68, 481 (1946).

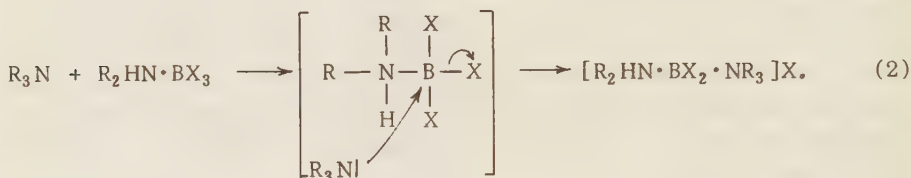
⁸⁾ C.K. Ingold, Quarterly Reviews 11, 1 (1957).

⁹⁾ J.W. Baker, Electronic Theories of Organic Chemistry, Oxford 1958, 77.

Bei der Einwirkung von Aminen auf Trihalogen-dialkyl-borazane $R_2HN \cdot BX_3$ (ausser $X = F$) kennt man neben der Reaktion, die über die Abspaltung des Protons als HX zum Borazen führt:



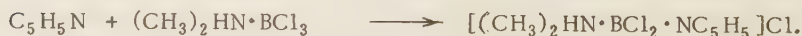
auch eine "Adduktbildung", eine nukleophile Substitution des Halogens durch das Amin ¹⁰⁾:



An Hand dieser Reaktionsgleichungen, wobei (2) im Gegensatz zu ¹⁰⁾ und im Einklang mit dem im voranstehenden Abschnitt Ausgeführten nach S_N2 formuliert ist, lässt sich auch eine Aussage über das zu erwartende Verhältnis des Umsatzes nach (1) und (2) machen: Während das Gleichgewicht (2) entsprechend dem Basizitätsunterschied von Amin und Halogenidion stets auf der rechten Seite liegt, ist die Lage des Säure-Base-Gleichgewichts (1) vom Verhältnis der Basizitäten der beiden um das Proton konkurrierenden Basen, Amin und Borazen, abhängig. Bei Einwirkung einer (relativ zum entstehenden Borazen) starken Base wird auch dieses Gleichgewicht rechts liegen. In diesem Fall wird die Halogenwasserstoffabspaltung (1) der langsameren S_N2 -Reaktion (2) den Rang ablaufen. Als Belegbeispiel seien Umsetzungen des Trichlor-dimethyl-borazans $(CH_3)_2HN \cdot BCl_3$ angeführt. Dieses liefert mit Triäthylamin das Dichlor-dimethyl-borazen:



mit Pyridin jedoch ein Addukt ¹¹⁾:



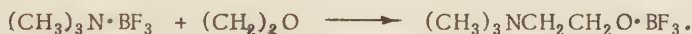
¹⁰⁾ E. Wiberg und P. Buchheit nach J. Goubeau, FIAT Review Bd. 23, 219.

¹¹⁾ J. F. Brown, Jr., J. Amer. chem. Soc. 74, 1219 (1952).

Dem Angriff eines nukleophilen Agens Y auf das Boratom eines Trihalogen-trialkyl-borazans in der vierten Tetraederrichtung (auf die Basisfläche des Valenztetraeders in der Modellskizze von Seite 4 steht dessen Umhüllung mit den drei Halogenatomen entgegen, so dass auch eine Umsetzung nach

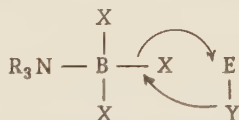


also eine Substitution des Amins nicht erfolgt. Für kleinere Substituenten X (X = H) sind solche Umsetzungen jedoch bekannt. So setzt sich beispielsweise das N-Trimethyl-borazan (CH_3)₃N·BH₃ bei Einwirkung von Pyridin mit dem Pyridinborin C₅H₅N·BH₃ ins Gleichgewicht ¹²⁾ und N-Trialkyl-borazane R₃N·BH₃ liefern mit Metallhydriden, allerdings erst bei Temperaturen über 100°, Boranate ¹³⁾ H⁻BH₃. Auch das Fluor ist offenbar schon zu klein, um eine vollständige Umhüllung des Boratoms zu bewirken. Das geht etwa aus der Umsetzung des Trifluor-trimethyl-borazans mit Äthylenoxyd hervor ¹⁴⁾:



3. Die aktivierte S_N1-Reaktion

Erweist es sich nun als nicht möglich, das Halogen in B-Halogen-N-trialkyl-borazanen durch eine nukleophile Verdrängung zu substituieren, so bietet sich schliesslich die Möglichkeit an, Reaktionspartner zu wählen, die mit dem Halogen direkt in Wechselwirkung treten können. Der Reaktionspartner EY soll dabei im Reaktionskomplex mit dem Borazan:



dessen Bor-Halogen-Bindung B-X bis zur Lösung polarisieren, worauf der Austausch der Liganden X und Y nach S_N1 (Eintritt von Y⁻ in die durch Austritt von X⁻ entstandene Elektronenlücke) erfolgen kann:



¹²⁾ H.C. Brown, H.J. Schlesinger und S. Z. Cardon, J. Amer. chem. Soc. 64, 325 (1942).

¹³⁾ R. Köster, Angew. Chem. 69, 94 (1957).

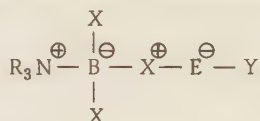
¹⁴⁾ H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang J. prakt. Chem., 154, 83 (1940).

Es handelt sich hier um eine durch den Reaktionspartner aktivierte S_N1 -Reaktion. Als Agenzien kommen, ähnlich wie für entsprechende Umsetzungen der Alkylhalogenide, Silbersalze oder zur Halogenidkomplexbildung befähigte Verbindungen, wie Aluminiumhalogenide, in Frage. Die Umsetzungen der Trihalogen-trialkyl-borazane mit solchen Verbindungen bilden den Hauptteil der in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen.

II. Substitutionsreaktionen an B-Trifluor-borazanen $R_3N \cdot BF_3$

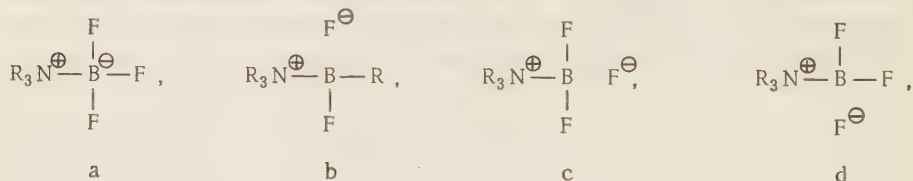
1. Vorbemerkungen über die Solvolyse von $(CH_3)_3N \cdot BF_3$

Tritt eine LEWIS-Säure EY mit einem Trihalogen-trialkyl-borazan $R_3N \cdot BX_3$ in Reaktion, so nimmt im Reaktionskomplex

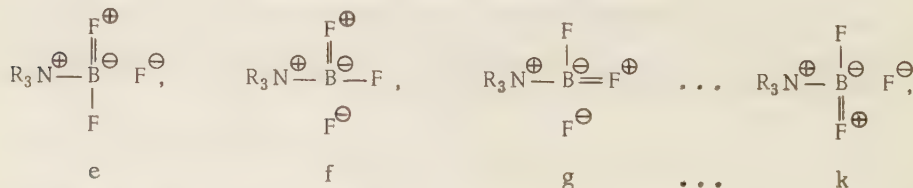


das komplexierte Halogen X Oniumcharakter an. Damit ist zu erwarten, dass die Fluorverbindungen eine solche Anlagerungsreaktion leichter eingehen als die Chlor- und Bromverbindungen⁺). Diese Erwartung bestätigt sich schon bezüglich

⁺) Für die Bindungsverhältnisse in einem B-Trifluor-borazan muss neben den kovalenten und ionischen Grenzstrukturen a bis d:



auch eine Mesomerie gemäss e bis k angenommen werden:



ähnlich, wie sie bei den isosteren Fluoralkanen¹⁵⁾ aus den Bindungslängen gefolgert wurde.

In den Borazanen der höheren Halogene ist sowohl der Anteil der b bis d entsprechenden Strukturen (wegen der geringeren Elektronegativität der Halogene), als auch der e bis k entsprechenden Strukturen (wegen der geringeren Tendenz, Doppelbindungen zu bilden) kleiner.

¹⁵⁾ L. O. Brockway, J. phys. Chem. **41**, 185 (1937).

der Wechselwirkung mit Protonen. Die Löslichkeit in Wasser und anderen protonenhaltigen Lösungsmitteln kann dabei als Mass dienen (Solvatation über Wasserstoff-Brücken). Trifluor-trimethyl-borazan ist im Gegensatz zur Chlor- und Bromverbindung schon in kaltem Wasser merklich löslich, besser in halbkonzentrierter Salzsäure. Es lässt sich aus Wasser, allerdings unter erheblichen Verlusten, umkristallisieren ⁺). In kalter konzentrierter Perchlorsäure löst es sich ausserordentlich leicht, offenbar unter Zerstörung des Moleküls.

Trifluor-trimethyl-borazan wird schon durch Äthanol langsam solvolytisch angegriffen (Versuch 1), wie sich durch die Verfolgung der Leitfähigkeit der alkoholischen Lösung zeigen lässt. (Abb. 2).

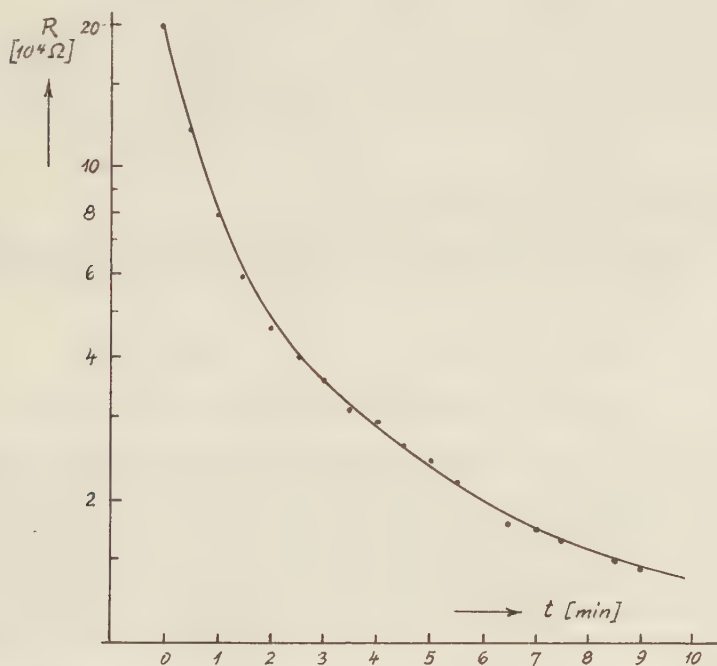


Abb. 2 Zunahme der Leitfähigkeit einer 0,035molaren Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ in Äthanol bei 22° infolge Alkoholyse (Versuch 1) (logarithmische Auftragung des Widerstandes R).

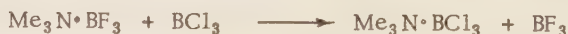
⁺) Diese Verluste werden, vor allem beim längeren Kochen der wässrigen Lösung, nicht nur durch Hydrolyse, sondern auch durch die grosse Flüchtigkeit des Borazans mit Wasserdampf verursacht.

Die Reaktion mag durch die bei der Alkoholyse entstehende Säure HF katalysiert werden. Eine Alkoholyse des Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazans - dies sei hier vorweggenommen - lässt sich auch durch Temperaturerhöhung und Zusatz katalytischer Mengen Chlorwasserstoff nicht erreichen (Versuch 31). Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich bei der Solvolyse von Alkylhalogeniden in saurem Milieu. Während die Solvolysegeschwindigkeit der Fluoride von der Säurekonzentration abhängt, ist die der Chloride davon unabhängig ^{16, 17, 18}).

Zur präparativen Untersuchung der Austauschbarkeit des Fluors in den B-Tri-fluor-borazanen nach der aktivierten S_N1-Reaktion verwendeten wir als Reaktionspartner Bor- und Aluminiumhalogenide. Umsetzungen des freien Borfluorids mit diesen Verbindungen sind bekannt. Die Umsetzung von BF₃ mit AlCl₃ dient zur laboratoriumsmässigen Darstellung von BCl₃. Auch BBr₃ lässt sich auf diese Weise durch Umsetzen mit AlBr₃ darstellen. Zur Gewinnung von BJ₃ ist die Methode jedoch nicht geeignet ¹⁹). In jüngerer Zeit wurde die Reaktion von BF₃ mit BCl₃ durch Infrarotuntersuchung verfolgt und dabei die Bildung von BClF₂ und BCl₂F nachgewiesen ²⁰).

2. Die Umsetzung von (CH₃)₃N•BF₃ mit BCl₃

Trifluor-trimethyl-borazan Me₃N•BF₃ wurde in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur mit überschüssigem BCl₃ umgesetzt. Dabei entstand nach



quantitativ das Trichlor-trimethyl-borazan Me₃N•BCl₃ (Versuch 2).

Dass es sich bei dieser Reaktion, wie es die Gleichung nahelegt, etwa um eine Übertragung des Trimethylamins Me₃N vom BF₃ auf das BCl₃ handelt, erscheint angesichts der Festigkeit der B-N-Bindung des Borazans Me₃N•BF₃ undenkbar. Wir nehmen vielmehr an, dass ein sukzessiver Halogenaustausch nach dem auf S. 7 formulierten Mechanismus erfolgt. Bemerkenswert ist, dass die Umsetzung offenbar eindeutig nach rechts verläuft und nicht zu einem Gleichgewicht führt.

¹⁶) W. T. Miller, Jr. und J. Bernstein, J. Amer. chem. Soc. 70, 3600 (1948).

¹⁷) N. B. Chapman und J. L. Levy, J. chem. Soc. (London) 1952, 1677.

¹⁸) S. C. J. Olivier und G. Berger, Rec. trav. chim. Pays-Bas 41, 637 (1922).

¹⁹) E. L. Gamble, P. Gilmont und J. F. Stiff J. Amer. chem. Soc. 62, 1257 (1940).

²⁰) R. E. Nightingale und B. L. Crawford, Jr., J. chem. Physics 22, 1468 (1954).

Davon ausgehend, erschien der Versuch sinnvoll, durch Umsetzen der Reaktionspartner im entsprechenden Molverhältnis eine einheitliche Teilsubstitution des Trifluor-trimethyl-borazans zu erreichen. $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ und BCl_3 wurden zu diesem Zweck im Molverhältnis 3 : 1 in gleicher Weise wie im vorhergehenden Versuch umgesetzt. Lösen des festen Reaktionsproduktes in Methanol und Ausfrieren lieferte zwei Fraktionen farbloser, nadeliger Kristalle mit praktisch identischem Schmelzpunkt ($133\text{--}134^\circ$ bzw. $132\text{--}133^\circ$). Der Chlorgehalt entsprach dem für ein Difluorchlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_2\text{Cl}$ zu erwartenden Wert (gefunden 24,37 und 24,61; berechnet 24,73% Cl). Die Umsetzung kann demnach durch die Gleichung



beschrieben werden (Versuch 3).

3. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit AlCl_3

Um die Verallgemeinerungsfähigkeit der Umhalogenierungsreaktion zu prüfen, wurde das BCl_3 durch AlCl_3 ersetzt. Das Trifluor-trimethyl-borazan wurde zu diesem Zweck mit überschüssigem AlCl_3 in siedendem Benzol zur Reaktion gebracht. Der Halogenaustausch erfolgte auch hier vollständig gemäss



das Umsetzungsprodukt war fluoridfrei (Versuch 4).

4. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit AlJ_3

Präparativ interessant war es nun, ob sich in derselben Weise auch die Jodierung des Trifluor-trimethyl-borazans $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ bewerkstelligen und so das bisher noch nicht beschriebene Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ darstellen liess. Die Jodierung des freien Bortrifluorids mit Aluminiumjodid war ja ohne Erfolg versucht worden¹⁹⁾.

Das $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ wurde mit überschüssigem AlJ_3 in siedendem Benzol umgesetzt. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich eine farblose, aus Benzol in kurzen, glitzernden Nadeln kristallisierende Verbindung isolieren, die bei $221,5^\circ$ unter Zersetzung schmolz und deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die für das Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ zu erwartenden Werte lieferte:

gefunden: 84,34 % J, 3,04 % N, $M = 461$;
berechnet: 84,48 % J, 3,11 % N, $M = 450,66$.

Es hatte demnach eine Reaktion nach



stattgefunden (Versuch 5).

Die Umsetzung muss unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit ausgeführt werden. Der andernfalls durch Hydrolyse des AlJ_3 entstehende Jodwasserstoff zer-
setzt unter den Reaktionsbedingungen offenbar das Trifluor-trimethyl-borazan
(vgl. dazu die unter 5. beschriebene Umsetzung).

Während das reine Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ gegen kaltes Wasser
und kalten Alkohol unempfindlich ist, unterliegt es in Gegenwart von elementa-
rem Jod rasch der Hydrolyse bzw. Alkoholyse (vgl. Versuch 37). Bei der Aufarbei-
tung des Reaktionsgutes lässt sich mithin das überschüssige Aluminiumjodid unbe-
schadet auswaschen, sofern elementares Jod ausgeschlossen ist. Das kann erreicht
werden durch Entfernen des im AlJ_3 von der Darstellung her enthaltenen Jods durch
Resublimation über Aluminium, durch eine Schutzatmosphäre während der Um-
setzung und durch Entfernen von Jodspuren aus der Reaktionslösung durch Queck-
silber vor der Aufarbeitung.

Die Ausbeuten mehrerer Umsetzungen lagen, bezogen auf das eingesetzte
Trifluor-trimethyl-borazan, um 20% der Theorie.

5. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit HCl

Es wurde schon erwähnt, dass Protonsäuren offenbar über eine Wechselwirkung
mit den Fluoratomen des Trifluor-trimethyl-borazans dessen Solvolyse beschleu-
nigen. Im Anschluss an die erfolgreichen Austauschreaktionen mit BX_3 und AlX_3
ergab sich nun die Frage, ob sich auch mit Halogenwasserstoffsäuren HX im nicht
solvolysierenden Milieu die Fluoratome des $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ durch ein anderes Halogen
substituieren lassen.

In Benzol gelöstes Trifluor-trimethyl-borazan wurde mit einem grossen Über-
schuss einer gesättigten benzolischen Lösung von HCl versetzt (Versuch 6). Nach
eintägigem Verweilen bei Raumtemperatur und Entfernen des Flüchtigen hatte
der zurückbleibende Festkörper kein Chlor aufgenommen, er bestand aus unver-
ändertem Fluorborazan.

Dagegen setzte sich beim Kochen der nämlichen Reaktionslösung allmählich
ein Niederschlag ab, der sich nach dem Abtrennen als ein Gemisch von Tri-
methylammoniumchlorid und -fluorborat erwies. In siedendem Benzol wird das
Trifluor-trimethyl-borazan demnach durch HCl zersetzt:



Zum Unterschied von der Umsetzung mit Bor- und Aluminiumhalogeniden folgt hier der primären Aktivierung der B-F-Bindung offenbar nicht der Substituentenaustausch, sondern eine Reaktion mit weiterem Trifluor-trimethyl-borazan, die unter Lösung der Borazanbindung zur Bildung des BF_4^- -Ions führt. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten ist in der Lage der Elektronegativitäten $e_{\text{Al}} < e_{\text{B}} < e_{\text{H}}$ zu sehen und in dem Bestreben, jeweils die Verbindung mit dem grössten Elektronegativitätsunterschied der Liganden zu bilden.

6. Die Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlCl_3

Im Anschluss an die Umhalogenierungen von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit Bor- und Aluminiumhalogeniden interessierte die Verallgemeinerungsfähigkeit der Reaktion hinsichtlich der Borazankomponente. Da die Halogensubstitution unter Schonung der B-N-Bindung erfolgt und die Intakthaltung der B-N-Bindung nach unserer Vorstellung vom Reaktionsmechanismus eine Voraussetzung für eine leichte Substituierbarkeit ist (vgl. I, 3), erschien es zunächst fraglich, ob sich die Reaktion auf Borazane mit gegenüber dem $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ geschwächer Borazanbindung, etwa auf das Pyridin-bortrifluorid $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ übertragen lässt.

In einem orientierenden Versuch zeigte sich nun, dass bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Pyridin-bortrifluorid in siedendem Benzol, also unter den Bedingungen, unter denen das Trifluor-trimethyl-borazan erfolgreich umgesetzt worden war, das $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ zersetzt wird, BF_3 entweicht und eine Pyridin-Additionsverbindung des AlCl_3 anfällt.

Daraufhin wurde die Umsetzung so durchgeführt, dass das AlCl_3 in 10proz. Überschuss in die benzolische Lösung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ unter Eiskühlung eingetragen und der Ansatz bei 20-25° längere Zeit gerührt wurde (Versuch 7). Dabei erfolgte ein quantitativer Umsatz nach



Das entstandene Pyridin-bortrichlorid wurde anhand einer Vergleichsprobe identifiziert.

7. Die Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlJ_3

Auf den Erfahrungen der Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlJ_3 und von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlCl_3 fussend wurde nun versucht, durch Umsetzen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlJ_3 ein Pyridin-bortrijodid zu erhalten.

In präparativer Hinsicht interessierte die Darstellung eines $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ als einer auf diese Weise eventuell leicht zugänglichen Additionsverbindung des Bortrijodids, in der es in relativ (zum $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$) lockerer Bindung vorliegt, so dass es womöglich auf andere Donormolekeln übertragbar war.

Das einsublimierte AlI_3 wurde in Benzol suspendiert und unter Kühlung mit der benzolischen Lösung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ versetzt (Versuch 8). Die Mengen entsprachen einem geringen Überschuss an AlI_3 . Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur gerührt. Beim Aufarbeiten fiel ein öliges, bei starkem Unterkühlen kristallisierendes Reaktionsprodukt an. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisierte es in Form weisser bis gelblicher Nadeln. Der durchgeführten Analyse zufolge handelte es sich um das gesuchte Pyridin-bortriiodid $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BI}_3$ (gefunden 81,01 und 80,70% I, berechnet 80,89% I), entstanden nach



Die Verbindung ist löslich in Benzol, Aceton, Tetrahydrofuran, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Von heissem Methanol wird sie zersetzt. Auch verschlossen aufbewahrt verfärben sich die Kristalle ziemlich rasch nach rotbraun.

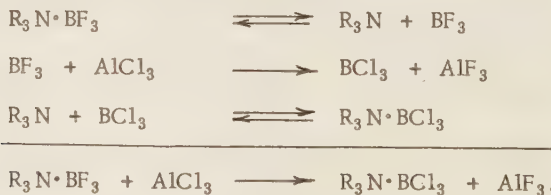
8. Schlussfolgerungen

a) Die Substitutionsreaktion und ihr Mechanismus

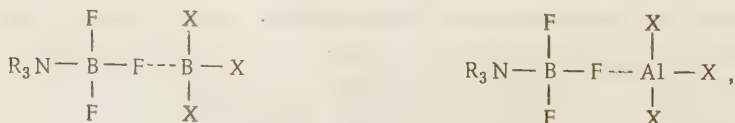
B-Trifluor-borazane lassen sich durch Bor- und Aluminiumhalogenide in andere B-Trihalogen-borazane überführen:



und zwar unter Bedingungen, unter denen die B-N-Bindung unangetastet bleibt. Die Umsetzung läuft also nicht etwa über eine Reaktionsfolge wie

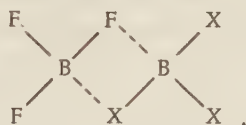


Es handelt sich vielmehr um eine echte Substitution des B-Trifluor-borazans über einen Reaktionskomplex mit einfach verbrückter Struktur ²¹⁾:



²¹⁾ H. C. Brown, P. F. Stehle und P. A. Tierney, J. Amer. chem. Soc. 79, 2020 (1957).

also um eine "aktivierte S_N1 -Reaktion" im Sinne des in Abschnitt I, 3 Ausgeführten. Der Halogenaustausch ist somit nicht auf eine Doppelbrückenstruktur:



wie man sie bei Umsetzungen der freien Borhalogenide annimmt, beschränkt. Selbstverständlich ist, verglichen mit diesen Umsetzungen, die durch sehr geringe Aktivierungsenergien gekennzeichnet sind [†]), die Halogensubstitution am vierbindigen Bor der Borazane, trotz der durch die Addition des Amins gesteigerten Polarität der Bor-Halogen-Bindung, wesentlich langsamer.

Bei Anwesenheit einer ausreichenden Menge des Bor- oder Aluminiumhalogenids und bei genügend langer Reaktionszeit wird das Fluor der B-Trifluor-borazane vollständig ausgetauscht. Auch bei der Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ mit BCl_3 kommt es nicht wie bei der von BF_3 mit BCl_3 ²⁰⁾ zu einem Gleichgewicht.

Eine Erklärung dafür bietet die Betrachtung der Bindungsverhältnisse zwischen Bor und Halogen in den Borhalogeniden einerseits und in den Halogenborazanen andererseits. In den freien Borhalogeniden treten entsprechend einer Mesomerie:



höhere Bindungsordnungen als 1 auf, und zwar 1,4 beim BF_3 (Vorherrschen der Resonanzdoppelbindung), dagegen nur 1,1 beim BCl_3 (Vorherrschen der Einfachbindung ²²⁾). In den Borazanen sind die Bor-Halogen-Bindungen zwangsläufig

[†]) Der Halogenaustausch bei den freien Borhalogeniden lässt sich als eine S_N2 -Reaktion auffassen, deren Zwischenzustand in der Dimerisation über die Anionendoppelbrücke besteht. Da für die wechselseitige Addition der Halogenatome an die "offene" Elektronenlücke der Boratome keine nennenswerte Potentialschwelle überwunden werden muss, bedarf sie praktisch keiner Aktivierung.

²²⁾ nach J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957).

Einfachbindungen, da ja eine Überschreitung des Oktetts nicht in Frage kommt [†]). Das bedeutet aber, dass der mit dem Entstehen von BF_3 verbundene Gewinn an Resonanzenergie grösser ist, als der mit dem Verbrauch einer äquivalenten Menge BCl_3 verbundene Verlust, mithin in summa einen Gewinn bei einer Umsetzung



Dieser Gewinn von Resonanzenergie ist offenbar gross genug, um den an sich entgegengesetzt gerichteten Effekt der Bindungspolaritäten zu überwiegen.

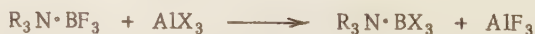
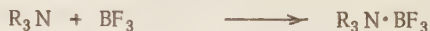
Die Umsetzung von B-Trifluor-borazanen mit Borhalogeniden im Molverhältnis > 1 eröffnet einen Weg zu stabilen Derivaten gemischter Borhalogenide.

b) Die präparative Bedeutung der Substitutionsreaktion

Vom Bortrifluorid ausgehend lassen sich in herkömmlicher Weise B-Trihalogen-borazane darstellen, indem man das BF_3 mit Aluminium-halogenid und das entstandene Bortrihalogenid mit Amin umsetzt:



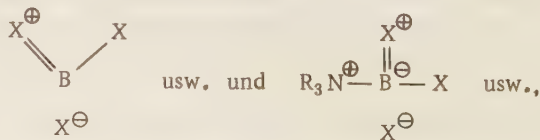
Demgegenüber stellt die hier neu aufgezeigte Darstellungsmöglichkeit nach:



zunächst nur eine Umkehr der Reaktionsfolge dar; die Summengleichung ist in beiden Fällen dieselbe:



[†]) Der Resonanzanteil von Strukturen wie



der vor allem bei den Fluorverbindungen in Erscheinung tritt (vgl. II, 1), kann wohl in erster Näherung für Bortrihalogenide und B-Trihalogen-borazane in gleicher Höhe angesetzt werden und damit bei der Differenzbildung ausser Acht bleiben.

Der zweite Weg ist jedoch nicht auf die Verfügbarkeit von gasförmigem BF_3 angewiesen, es können vielmehr auch seine Ätherate verwendet werden. Ferner kommt man hier ohne spezielle Apparatur aus, wie sie etwa für die lösungsmittelfreie Umsetzung von BF_3 mit AlCl_3 notwendig ist. Schliesslich funktioniert die Methode auch dort, wo die erste versagt, nämlich bei der Jodierung.

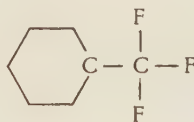
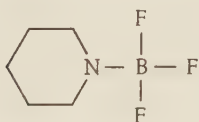
Die auf diesem Weg dargestellten B-Trijod-borazane $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ sind die ersten beschriebenen Additionsverbindungen des Bortrijodids. Ihre Synthese erfordert nur leicht zugängliches Ausgangsmaterial im Vergleich zu anderen denkbaren Möglichkeiten der Darstellung, z.B. des $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ aus Me_3N und BJ_3 (BJ_3 aus LiBH_4 und J_2 ²³) oder durch Umsetzen von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ mit HJ bei höherer Temperatur (vgl. die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ mit HCl ²⁴)).

9. Übertragung der Substitutionsreaktion auf isostere Kohlenstoffverbindungen

Die Umsetzung von Benzotrifluorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CF}_3$ mit AlCl_3

Im vorangehenden Abschnitt wurde unter a) postuliert, dass der Halogenaustausch bei der Umsetzung von B-Trifluor-borazanen mit Bor- und Aluminiumhalogeniden über eine einfache Anionbrücke im Reaktionskomplex erfolgt. War unsere Vorstellung richtig, läuft insbesondere die Reaktion tatsächlich ohne eine intermediäre Lösung der B-N-Bindung ab, so konnte erwartet werden, dass sie sich auf isostere Kohlenstoffverbindungen übertragen liess. Da hier eine Lösung der entsprechenden C-C-Bindung ausgeschlossen ist, kann eine Übertragbarkeit gegebenenfalls als Bestätigung des für die Borazan-Umhalogenierung angenommenen Mechanismus gewertet werden.

Als Versuchsbeispiel wählten wir die Reaktion des dem Pyridin-bortrifluorid

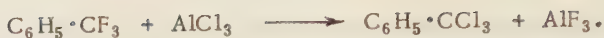


isosteren Benzotrifluorids mit Aluminiumchlorid.

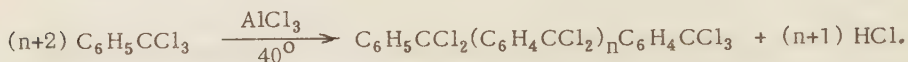
In mehreren Versuchen wurden die Komponenten teils rein, teils mit Petroläther verdünnt umgesetzt. Im Temperaturbereich zwischen 20° und 40° war auch bei längeren Verweilzeiten keine Reaktion erkennbar. Dagegen liess sich in einem geeigneten Ansatz bei 70° das Benzotrifluorid mit AlCl_3 glatt und rasch zu Benzotrichlorid und AlF_3 umsetzen (Versuch 11):

²³) E. L. Gamble, Inorganic Synthesis III, 27 (1950).

²⁴) H. J. Schlesinger und A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 61, 1078 (1939).



Beeinträchtigt wird diese Umsetzung durch Folgereaktionen. Bei Gegenwart von nicht umgesetztem AlCl_3 wird das entstandene Benzotrichlorid in einer intermolekularen FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion ²⁵⁾ wieder verbraucht (Versuch 10):



Die Sekundärprodukte fielen in Form voluminöser, krümeliger Massen und klebriger, transparenter Harze an. Sie wurden, wenn die Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis und bei Temperaturen oberhalb 100° erfolgte, zum Hauptprodukt (Versuch 9). Wurde das Benzotrifluorid jedoch in grossem Überschuss angewendet, so konnte die Sekundärreaktion vollständig zurückgedrängt werden. Das AlCl_3 wurde dann offenbar in der Umhalogenierungsreaktion so rasch und vollständig verbraucht, dass es eine FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion nicht mehr katalysieren konnte. Der nach eineinhalbstündiger Reaktionszeit abgetrennte Bodenkörper war in der Tat chloridfrei, er bestand nur noch aus AlF_3 . Das durch Fraktionierung der flüssigen Phase erhaltene Benzotrichlorid war in diesem Fall nur mehr geringfügig durch harzige Verbindungen verunreinigt. Seine Rohausbeute entsprach einer quantitativen Umsetzung, bezogen auf das eingesetzte AlCl_3 . Trotz des Unterschusses an AlCl_3 wurden im wesentlichen nur Benzotrichlorid neben unverändertem Benzotrifluorid erhalten, aber keine teilchlorierten Produkte.

Es konnte damit gezeigt werden, dass die Substitution von Fluor in einer Kohlenstoffverbindung durch ein anderes Halogen mit Hilfe von Aluminiumhalogenid in grundsätzlich der gleichen Weise möglich ist, wie beim isosteren Borazan. Die Umsetzung des Benzotrifluorids erforderte nur eine gegenüber der des Pyridin-bortrifluorids von 20° auf 70° erhöhte Temperatur - ein Befund, der ohne weiteres verständlich ist. Die wesentlich geringere Polarität der C-F-Bindung erfordert eine entsprechend höhere Aktivierungsenergie zur Auslösung der $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktion.

Präparativ ist das untersuchte Spezialbeispiel uninteressant, doch lässt sich nach dieser Methode sicher auch das noch nicht bekannte Benzotrijodid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CI}_3$ darstellen. Die Reaktion könnte auch in der modernen organischen Fluorchemie für den Austausch von Fluor gegen andere Halogene Bedeutung erlangen ²⁶⁾.

²⁵⁾ A. Wohl und E. Wertyporoch, Liebigs Ann.Chem. 481, 34 (1930).

²⁶⁾ J. D. Park, S. L. Hopwood jr. und J. R. Lacher, J. org. Chem. 23, 1169 (1958).

III. Substitutionsreaktionen an B-Trichlor-borazanen $R_3N \cdot BCl_3$ und B-Tribrom-borazanen $R_3N \cdot BBr_3$

1. Vorbemerkungen

Wie in so manchen Reihen von Halogenverbindungen unterscheiden sich auch bei den B-Trihalogen-borazanen die Chlor- und Bromverbindungen in ihrem chemischen Verhalten beträchtlich von den Fluorverbindungen. Während die Hydrolyse des BCl_3 und BBr_3 leichter erfolgt als die des BF_3 , liegen die Verhältnisse bei den sich davon ableitenden N-Trimethyl-borazanen offenbar umgekehrt. $Me_3N \cdot BCl_3$ und $Me_3N \cdot BBr_3$ werden zum Unterschied von $Me_3N \cdot BF_3$ von Wasser oder Alkohol nicht mehr angegriffen. Die alkoholischen Lösungen der beiden Borazane weisen auch nach längerem Erwärmen keine Leitfähigkeit auf (vgl. Versuch 31), die auf eine auch nur geringfügige Alkoholyse schliessen liesse (vgl. II, 1).

Das Verhalten des Tribrom-trimethyl-borazans schliesst sich allgemein so eng an das der Chlorverbindung an [†]), dass ihre Reaktionen gemeinsam besprochen werden sollen.

In den im folgenden beschriebenen Versuchen untersuchten wir die Substituierbarkeit des Halogens in diesen Borazanen durch Einwirkung von stark nukleophilen Agenzien (Alkoholat und metallorganischen Verbindungen) und von elektrophilen Agenzien, welche die Bor-Halogen-Bindung zu aktivieren vermögen. Als solche kommen hier neben den schon bei den Fluor-borazanen erfolgreich verwendeten Halogenkomplexbildnern vor allem Silbersalze in Betracht.

Über Reaktionen von freien Borhalogeniden mit Silberverbindungen ist nur wenig bekannt. Die Umsetzung von BCl_3 mit $AgCN$ soll sehr langsam unter Bildung von Bortricyanid verlaufen ²⁷⁾. Die Umsetzung von BBr_3 mit $AgCl$ ist unbrauchbar langsam ²⁸⁾, eine Umsetzung von BBr_3 mit $AgSCN$ in Benzol, die Bortrirhodanid liefern soll ²⁹⁾, konnte bei einer Nacharbeitung nicht bestätigt werden ³⁰⁾. Über die Reaktion von $(C_2H_5)_2O \cdot BCl_3$ (Diäthylätherbortrichlorid, Trichlor-diäthyl-boroxan) mit Ag_2SO_4 wird in Abschnitt V, 3 berichtet werden.

²⁷⁾ M. Chaigneau, C. R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci., 239, 1220 (1954).

²⁸⁾ L. H. Long und D. Dollimore, J. chem. Soc. (London) 1954, 4457.

²⁹⁾ H. E. Cocksedge, J. chem. Soc. (London) 93, 2177.

³⁰⁾ E. Pohland, Z. anorg. allg. Chem. 201, 282 (1931).

[†]) Da die Reaktionsfähigkeit hier weitestgehend durch die Polarisierbarkeit der Halogenbindung bestimmt wird, kommt hier die relative Ähnlichkeit der Bindungswerte der Molpolarisation für -Cl und -Br deutlich zum Ausdruck; vgl.:

	HF	HCl	HBr	HJ
$P_M \cdot 10^{24}$	1,9	6,67	9,14	13,74

2. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ mit NaOC_2H_5

Die Umsetzung von Alkylchloriden und -bromiden mit Alkoholaten führt unter Substitution des Halogens durch den Alkoxyrest zur Bildung von Äthern. Im Vergleich dazu sollte die entsprechende Umsetzung von Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazan mit Natriumalkoholat die Frage beantworten, wie weit deren Beständigkeit gegen den energischen Angriff nukleophiler Agenzien geht.

Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ liess sich durch Natriumäthylat in siedendem Äthanol nicht solvolysieren. Nach einstündigem Kochen konnte das Borazan durch Eindampfen und Auswaschen des Rückstandes unverändert und ohne nennenswerte Verluste zurückerhalten werden (Versuch 12).

Ebenso verhielt sich das Tribrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$. Hier wurde die Umsetzung in einem Fall quantitativ verfolgt. Die alkoholische Lösung des Borazans wurde mit der 6fachen Molmenge Natriumäthylat 90 Minuten lang gekocht, danach lagen 4,5% des Broms in wasserlöslicher, ionogener Form vor. Nur ein sehr kleiner Teil des Borazans war also nach



angegriffen worden (Versuch 13).

3. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit CH_3MgBr

Die freien Borhalogenide BX_3 setzen sich mit GRIGNARD-Verbindungen schon in der Kälte leicht und glatt zu Boralkylen um. Unter vergleichbaren Bedingungen war keinerlei Reaktion der entsprechenden Trihalogen-trimethylborazane $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BX}_3$ zu beobachten.

Es wurde deshalb eine Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit MeMgBr in siedendem Tetrahydrofuran versucht. Tetrahydrofuran erlaubt gegenüber Diäthyläther die Anwendung höherer Temperaturen, zudem löst es die Borazane besser als dieser. Das Methylmagnesiumbromid lag in grossem Überschuss vor. Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden Reaktionszeit wurde bei der Aufarbeitung das Trichlor-trimethyl-borazan unverändert zurückerhalten. Eine Alkylierung des Bors war ausgeblieben (Versuch 14).

Inzwischen ist von anderer Seite die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit ÄtMgBr unter ähnlichen Bedingungen untersucht worden. Auch in diesem Fall blieb das Borazan unverändert ³¹⁾.

³¹⁾ A. Dornow und H. H. Gehrt, Z. anorg. allg. Chem. 294, 81 (1958).

4. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit LiC_6H_5

Nachdem die Einwirkung einer magnesiumorganischen Verbindung nicht zu einer Substitution geführt hatte, wurde im folgenden Ansatz versucht, das Trichlor-trimethyl-borazan mit Phenyllithium zur Reaktion zu bringen.

Da sich Phenyllithium in Tetrahydrofuran nicht befriedigend darstellen liess, wurde hier die frisch bereitete ätherische Lösung des LiC_6H_5 mit der Lösung des Borazans in Tetrahydrofuran versetzt und 4 Stunden gekocht. Auch diesmal lieferte die Aufarbeitung das Trichlor-trimethyl-borazan fast quantitativ zurück (Versuch 15).

5. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit SbCl_5

Die Einwirkung von Aluminiumhalogeniden auf B-Trifluor-borazane führt über eine Ablösung des Fluors im Reaktionskomplex zum Substituentenaustausch. Es konnte angenommen werden, dass auch die B-Trichlor-borazane zu einer solchen Komplexbildung prinzipiell befähigt sind, wenn auch nicht in gleichem Masse (vgl. II, 1).

Die zunächst durchgeführte Umsetzung von Trichlor-trimethyl-borazan mit SbCl_5 , als einem besonders ausgeprägten Akzeptor für polar gebundenes Chlor, sollte Auskunft über das Auftreten eines isolierbaren Komplexes geben (Versuch 17). $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ wurde mit einem Überschuss von SbCl_5 versetzt und erhitzt. Das Borazan löste sich zum Teil, wurde aber auch bei 90° in keiner Weise angegriffen. Andererseits hielt das Borazan beim Abdestillieren im Vakuum auch kein SbCl_5 zurück. Eine bei Raumtemperatur beständige Verbindung, etwa der Art $[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2]_2\text{SbCl}_6$ existiert also nicht.

6. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlBr_3

Mit dem folgenden Versuch (Versuch 18) sollte die Übertragbarkeit der bei den B-Trifluor-borazanen gefundenen Umhalogenierung mit Aluminiumhalogeniden auf die Chlorverbindungen untersucht werden.

Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$, in Benzol gelöst, und Aluminiumbromid wurden im Molverhältnis 1 : 1,25 zusammengegeben und der Ansatz 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung wurde zweimal in gleicher Weise durchgeführt. In beiden Fällen lieferte die Aufarbeitung in Form farbloser, nadeliger Kristalle ein Borazan mit dem Smp. 230° , der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht eines $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$ (gefunden 68,53 und 68,84% Halogen, $M = 223$; berechnet 68,32% Halogen, $M = 220,76$).

Durch Umkristallisieren aus Benzol wurde eine Probe der Substanz in zwei Fraktionen zerlegt. Die Übereinstimmung der Analysenwerte der beiden Kristall-

fraktionen (68,19 und 68,94% Halogen) und des nicht umkristallisierten Reaktionsproduktes spricht dafür, dass es sich bei diesem um eine einheitliche Verbindung $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$, ein Dichlorbrom-trimethyl-borazan handelte und nicht um ein 2 : 1-Gemisch von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$. Allerdings ist zu bedenken, dass sich das Trichlor- und das Tribrom-trimethyl-borazan hinsichtlich ihrer Löslichkeit sehr ähnlich verhalten. Das Entstehen eines Dichlorbrom-trimethyl-borazans $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$ trotz des im Überschuss vorhandenen AlBr_3 würde bedeuten, dass die Verbindung $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$ unter den angewendeten Bedingungen nicht mehr weiter bromierbar ist.

7. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlJ_3

Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ wurde mit überschüssigem Aluminiumjodid 1 Stunde lang in siedendem Benzol umgesetzt (Versuch 19). Die Aufarbeitung des Ansatzes lieferte ein Borazan, das Chlor und Jod enthielt. Der Jodgehalt lag jedoch weit selbst unter dem eines Monosubstitutionsproduktes $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{J}$ (gefunden 63,38% Halogen; berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ 60,34% und für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{J}$ 73,88% Halogen).

Da diese Umsetzung unter den gleichen Bedingungen wie die vorangehende durchgeführt wurde, erlaubt der Vergleich, auf eine mit steigendem Atomgewicht des eintretenden Halogens abnehmende Substituierbarkeit des Chlors im Trichlor-trimethyl-borazan zu schliessen.

8. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgNO_3 in Methanol

Am Anfang der Untersuchungen über die Reaktion der B-Trihalogen-borazane mit Silbersalzen standen Handversuche zur Frage der Reaktionsfähigkeit des Halogens in diesen Verbindungen.

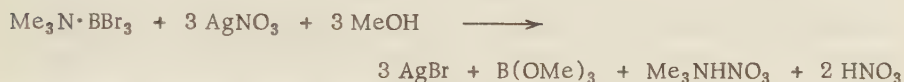
Wird eine verdünnte Lösung von Trichlor-trimethyl-borazan in Methanol mit einer methanolischen Silbernitratlösung versetzt, so trübt sie sich in der Kälte nur recht zögernd ein. Erst in der Siedehitze erfolgt die Fällung des AgCl rasch und quantitativ. Dieser Befund weist nochmal deutlich auf die Abwesenheit ionogen gebundenen Chlors hin.

Ähnlich verhält sich die methanolische Lösung des Tribrom-trimethyl-borazans. Zwar erfolgt hier die Umsetzung mit AgNO_3 unter den gleichen Bedingungen erkennbar rascher, zur momentanen Ausfällung des AgBr ist es aber wiederum notwendig, die Lösung zu erhitzen.

Aus einer methanolischen Lösung von Trijod-trimethyl-borazan fällt dagegen beim Versetzen mit AgNO_3 sofort AgJ aus.

Die Reaktionsfähigkeit der Halogenborazane entspricht in diesen Umsetzungen etwa der von Alkylhalogeniden. Sie ist entsprechend der höheren Polarität der Bor-Halogen-Bindung etwas grösser als diese.

Um eine genauere Auskunft über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde das Borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ mit AgNO_3 im genauen Molverhältnis 1 : 1 wiederum in Methanol umgesetzt (Versuch 20). Die Reaktion setzte spontan ein; nach 30 Minuten war die Fällung des AgBr quantitativ. In der Reaktionslösung wurden beim Aufarbeiten Borsäuretrimethylester und $\frac{2}{3}$ der Ausgangsmenge an unverändertem $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ gefunden. Es hatte sich demnach ein Drittel des Borazans nach der Gleichung

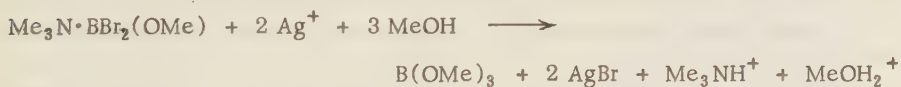


umgesetzt, während der Rest unangegriffen geblieben war, obwohl für die Vermeidung eines lokalen Überschusses an Silbernitrat Sorge getragen worden war.

Das Versuchsergebnis lässt sich anhand einer gesonderten Betrachtung der Reaktionsschritte deuten. Durch das Silber-Ion wird aus der Borazanmolekel ein Bromid-Ion herausgelöst und in der Folge durch eine Methoxygruppe aus dem Solvens ersetzt:



Das entstandene Dibrommethoxy-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_2(\text{OMe})$ ist nun gegen die Solvolyse durch das Methanol, wie auch gegen den Angriff der Silber-Ionen labiler als das Ausgangsborazan (vgl. das entsprechende Verhalten der Chlorverbindungen ³²). Die Weiterreaktion



läuft deshalb rascher ab als die Startreaktion. Somit lassen sich auch auf diesem Wege keine Dibromalkoxy-trimethyl-borazane $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_2(\text{OR})$ darstellen ⁴⁾.

Die Gesamtreaktion stellt eine Alkoholyse des Borazans dar, eingeleitet durch den Angriff der Silber-Ionen (aktivierte $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion), eine Reaktion, wie sie durch Alkoholat (nach $\text{S}_{\text{N}}2$) nicht bewerkstelligt werden konnte. Die Umsetzung kann, bei Anwendung eines Überschusses von AgNO_3 , zur Analyse von Chlor- und Brom-borazanen, die durch basische Agenzien nicht solvolysierbar sind, dienen.

⁴⁾ B-Dibromalkoxy-borazane sind noch nicht bekannt. Eine Darstellung aus Dibromborsäureestern ist wegen deren Unbeständigkeit nicht möglich.

9. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgNO_3 in Benzol

Während bei der Umsetzung eines B-Trichlor- oder B-Tribrom-borazans mit einem Silbersalz in Alkohol anstelle des abgelösten Halogenid-Ions ein Alkoxyrest eintritt, stand zu erwarten, dass bei der gleichen Umsetzung im inerten, d.h. nicht nukleophilen Medium das Halogen durch das Anion des Silbersalzes substituiert wird.

Da kein Lösungsmittel für Silbersalze gefunden werden konnte, das nicht in die Substitutionsreaktion eingreift, musste zur Verfolgung der Reaktion in dieser Richtung heterogen gearbeitet werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgNO_3 im Molverhältnis 1 : 1 in absolutem Benzol wiederholt (Versuch 21). Die Umsetzung wurde so durchgeführt, dass das feinstgepulverte Silbersalz mit der benzolischen Lösung des Borazans unter Erwärmen auf 70° intensiv gerührt wurde (in der Kälte war auch bei mehrtägiger Reaktionszeit kein befriedigender Umsatz zu erzielen). Das Einsetzen der Reaktion war an der Veränderung des Bodenkörpers zu erkennen. 1,5 Std. danach war eine langsame Entwicklung von NO_2 aus dem Reaktionsgemisch zu beobachten.

Die Aufarbeitung des Bodenkörpers nach beendeter Reaktion ergab die Anwesenheit von AgBr , B_2O_3 und Me_3N in Auswaagen, die, bezogen auf das eingesetzte AgNO_3 , einer quantitativen Reaktion nach der Gesamtgleichung

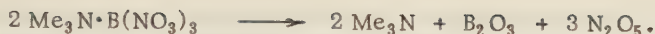


entsprechen. Daneben konnte im Bodenkörper qualitativ wenig Nitrat nachgewiesen werden; da der Bodenkörper kein wasserlösliches Silbersalz mehr enthielt, entstammte es nicht etwa noch anwesendem, nicht umgesetztem AgNO_3 . In der benzolischen Lösung fanden sich $\frac{2}{3}$ des eingesetzten Borazans unverändert, neben etwas Trimethylamin.

Daraus ergab sich für die Reaktion der folgende Ablauf: Bei der Einwirkung von AgNO_3 auf $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ werden die Halogenatome durch Nitratreste ausgetauscht, und zwar in derselben Molekel vollständig:



Das im entstehenden Borazan enthaltene bisher unbekannte Bornitrat $\text{B}(\text{NO}_3)_3$ ist als ein gemischtes Säureanhydrid der Borsäure und Salpetersäure aufzufassen. Es zerfällt unter den zu seiner Darstellung angewandten Bedingungen langsam in die ungemischten Anhydride:



Wie aus dem geringen Nitratgehalt des Bodenkörpers hervorgeht, kann dabei ein letzter Rest Nitratgruppen im Boroxyd gebunden bleiben. Das Distickstoffpentoxyd N_2O_5 entweicht aus dem Reaktionsgemisch ($\rightarrow 2 \text{ NO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$), das Trimethylamin bleibt zum grossen Teil im (Silberbromid enthaltenden) Bodenkörper gebunden. Es muss dahingestellt bleiben, ob sich Substitution und Zerfall nacheinander oder simultan abspielen.

Ogleich den drei Äquivalenten Brom des Borazans nur ein Äquivalent Silber gegenüberstand, konnten keine Anzeichen einer Teilsubstitution gefunden werden.

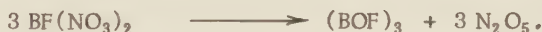
Eine Entwicklung von Stickstoffoxyden wurde auch bei der Umsetzung von Kaliumnitrat mit Bortrifluorid beobachtet ³³⁾:



Auch diese Reaktion lässt sich so verstehen, dass intermediär eine Verbindung entsteht, die an Bor gebundene Nitratreste enthält,



und die unter den Reaktionsbedingungen analog oben zerfällt:



10. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgF

Für die weitere Untersuchung der Substitution der Chlor- und Bromborazane mit Silbersalzen erschien es wünschenswert, Sekundärreaktionen des Substitutionsproduktes auszuschalten. Deshalb wurde im folgenden Silberfluorid statt Silbernitrat zur Umsetzung verwendet. Es interessierte hier zudem, ob sich auch auf diesem Wege Borazane, die sich von gemischten Borhalogeniden ableiten, darstellen liessen (vgl. die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit BCl_3 , II, 2).

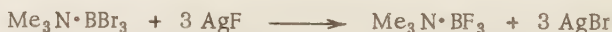
Zunächst wurde Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ in Benzol mit unterschüssigem AgF umgesetzt (Versuch 22). Die Ausgangssubstanzen wurden fein verrieben und in trockenem Benzol längere Zeit erhitzt. Auf Einengen der abgetrennten benzolischen Lösung fiel ein fluor- und chlorhaltiges Borazangemisch an, das sich durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht befriedigend in $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ trennen liess. Im Vakuum liess sich Trifluor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ daraus absublimentieren.

³³⁾ P. Baumgarten und W. Bruns, Chem. Ber. 72, 1753 (1939).

Da erwartet werden konnte, dass sich Gemische fluor- und bromsubstituierter Borazane leichter auftrennen liessen, wurde für die weiteren Ansätze das Tribrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ verwendet.

Eine Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ und AgF im Molverhältnis 1 : 3, 5 in Benzol bei 80° (Versuch 23) erbrachte auch bei langen Reaktionszeiten keinen quantitativen Austausch des Broms gegen Fluor. Entnommene Proben der benzolischen Phase gaben auch nach 35 Std. Reaktionszeit noch eine Bromidreaktion. Aus der Umsatzbilanz ergab sich, dass im eingesetzten Borazan etwa 65% des Broms ausgetauscht worden waren. Der Zweidrittelumsatz trotz Anwendung eines Überschusses an AgF liess es gerechtfertigt erscheinen, im Reaktionsprodukt nach einem Difluorbrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_2\text{Br}$ zu suchen. Das aus der benzolischen Lösung kristallisierende Borazan enthielt zwar sowohl Fluor als auch Brom, die quantitative Brombestimmung in den durch Umkristallisieren daraus gewonnenen Fraktionen ergab jedoch Analysenwerte (77, 59; 77, 39; 76, 35%), die zum Teil nur geringfügig unter, zum Teil sogar genau bei dem für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ berechneten (77, 42%) lagen. Ein zweiter Anteil Borazan wurde beim Digerieren des Bodenkörpers mit heissem Benzol erhalten. Dieser erwies sich als Trifluor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$, das umgekehrt geringfügig durch die Bromverbindung verunreinigt war.

Unter den gleichen Bedingungen wurde in einem weiteren Ansatz Tribrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgF im ungefähren Molverhältnis 1 : 9 umgesetzt (Versuch 24). Durch portionsweises Zugabe des Silberfluorids und lange Reaktionszeit (50 Stunden) konnte hier ein quantitativer Umsatz nach



erzielt werden. Die Aufarbeitung ergab reines Trifluor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$.

Diese Ergebnisse zeigten, dass entgegen der oben angedeuteten Vermutung der Zweidrittelumsatz nicht auf einem Stehenbleiben der Substitution auf der zweiten Stufe beruht. Die Reaktivität der ersten und zweiten Substitutionsstufe ist in dieser Hinsicht offenbar keineswegs kleiner als die des Ausgangsborazans, da bei unvollständigem Umsatz nur das Trifluor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ neben noch unverändertem Tribrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ auftritt und bei Anwendung eines genügend grossen Überschusses an AgF das Tribrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ unter den gleichen Bedingungen vollständig in das Trifluor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ übergeführt wird.

Das Ausbleiben gemischter Fluor-Brom-Verbindungen erklärt sich einleuchtend aus dem heterogenen Ablauf der Reaktion. Eine einmal an der Oberfläche des festen Silberfluorids adsorbierte $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ -Molekel wird offenbar erst nach vollständigem Halogenaustausch wieder desorbiert.

Dass bei Umsetzungen im etwa stöchiometrischen Verhältnis ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ zu $\text{AgF} = 1 : 3$) die Reaktion unvollständig bleibt, liegt in der eigentümlichen Struktur des Silberfluorids begründet, die einer feinen Verteilung und damit der Ausbildung einer genügend grossen Oberfläche entgegensteht.

11. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Ag_2SO_4

In den im folgenden zu beschreibenden Versuchen wurden Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazan mit Silbersulfat umgesetzt. Nach den Ergebnissen der vorhergehenden Versuche war zu erwarten, dass dabei das Halogen durch Sulfatreste ersetzt wird und eine neue Borazanverbindung entsteht. Und es war zu hoffen, dass diese im Gegensatz zum Produkt der Umsetzung mit AgNO_3 unter den Reaktionsbedingungen noch nicht zerfällt, nachdem Sulfate allgemein hinsichtlich der thermischen Abspaltung des Säureanhydrids sehr viel beständiger sind als Nitrate.

$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und Ag_2SO_4 wurden etwa im stöchiometrischen Molverhältnis $2 : 3$ eingesetzt (Versuch 25). Wie bei den vorhergehenden Umsetzungen war es auch hier zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit notwendig, den Ansatz zu erhitzen. Nach 18 Std. Reaktionszeit war jedoch auch dann, wie die Aufarbeitung ergab, der Umsatz noch unvollständig.

Das Gewicht des Bodenkörpers hatte zugenommen, es musste also ein benzol-unlösliches Substitutionsprodukt entstanden sein. Auch in Äther war das Reaktionsprodukt unlöslich. Beim Versuch, es durch Vakuumsublimation aus dem Bodenkörper abzutrennen, wurde ein Sublimat erhalten, das als $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$ identifiziert wurde.

In der benzolischen Lösung war zwar Sulfat analytisch nachweisbar, isoliert konnte daraus jedoch nur unverändertes $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ werden.

Die Umsetzung wurde mit Tribrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ wiederholt (Versuch 26). Um eine vollständige Umsetzung des Silbersulfats zu gewährleisten, wurde das Borazan in grossem Überschuss verwendet. Nur dann konnte nämlich festgestellt werden, ob das benzolunlösliche Reaktionsprodukt noch Halogen enthält. Andernfalls wird bei der Hydrolyse das eventuell entstehende Halogenid von noch vorhandenem Silbersulfat gefällt und so dem Nachweis entzogen.

Das entstandene Substitutionsprodukt war in Benzol und anderen inerten Lösungsmitteln unlöslich. Von Wasser und Methanol wurde es solvolysiert. Es enthielt Trimethylamin, Bor und Sulfat, aber kein Bromid.

Die Auswaage an benzolunlöslichem Bodenkörper betrug 96,5% der für eine Umsetzung gemäss



benzolunlöslich

berechneten.

Beim Erhitzen des Bodenkörpers im Vakuum auf 150° sublimierte daraus $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$ ab. Aus der Wägung des Sublimates und des Sublimationsrückstandes liess sich die Stoffbilanz für diese Sublimation erstellen. Aus dieser ergibt sich unter der Annahme, dass es sich bei dem primären Reaktionsprodukt um ein $[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{B}]_2 (\text{SO}_4)_3$ handelt, das sich bei der Sublimation thermisch unter Abspaltung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$ zersetzt, in bester Übereinstimmung mit der Stöchiometrie ein Umsatz gemäss



Wenn auch die erstaunliche Genauigkeit, mit der die experimentell gefundenen Werte übereinstimmen, möglicherweise durch die Kompensation zweier Fehler zustande kam, so lassen die Werte doch keinen Spielraum für eine andere Deutung als die oben gemachte Annahme.

Der Versuch hatte somit sowohl von der Seite der Darstellung, wie auch von der Seite der Zersetzung her Belege für die Entstehung eines Sulfato-borazans $[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{B}]_2 (\text{SO}_4)_3$ erbracht. Seine Isolierung aus dem Bodenkörper war wegen der Unlöslichkeit und thermischen Instabilität nicht möglich. Es wurde deshalb versucht, seine Existenz durch eine Analyse zu stützen. Dazu konnte ein wässriger Auszug des Bodenkörpers verwendet werden. Das Substitutionsprodukt ist nämlich leicht hydrolysierbar und die Hydrolyseprodukte sind wasserlöslich, während bei vollständigem Umsatz des Silbersulfates sonst keine weiteren wasserlöslichen Anteile vorhanden sind.

Zur Durchführung der Analyse wurde die Umsetzung von überschüssigem $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Ag_2SO_4 in grösserem Masstab wiederholt (Versuch 27). Im wässrigen Auszug des Bodenkörpers wurden

9,11 mmol B
8,76 mmol Me_3N
13,32 mmol SO_4

gefunden, entsprechend einem Verhältnis

$$\text{B} : \text{Me}_3\text{N} : \text{SO}_4 = 2,00 : 1,92 : 2,92.$$

Berechnet man aus dem Gewicht des eingesetzten Ag_2SO_4 das Gewicht des bei vollständigem Umsatz daraus entstehenden AgBr und reduziert die Auswaage an Bodenkörper um diesen Betrag, so erhält man das Gewicht der zur Analyse gekommenen Verbindung. Die Analysenergebnisse lassen sich dann als Prozentwerte angeben:

	unter Zugrundelegung dieses Wertes gefunden	berechnet für (Me ₃ N) ₂ B ₂ O ₃ (SO ₃) ₃
% B ₂ O ₃	17,30	16,27
% Me ₃ N	28,10	27,62
% SO ₃	58,16	56,11
	103,56	100,00

Die gefundenen Werte liegen durchweg zu hoch, was offenbar daran liegt, dass bei obiger Berechnung den Verlusten bei der Aufarbeitung nicht Rechnung getragen wurde und somit der in Abzug gebrachte theoretische Wert für das AgBr etwas zu hoch, die angenommene Analyseneinwaage also etwas zu klein war.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Trichlor- und Tribrom-trimethylborazan setzen sich mit Silbersulfat in benzolischer Suspension bei erhöhter Temperatur um. Dabei werden auch bei grossem Borazanüberschuss stets alle drei Halogenatome einer Molekel ausgetauscht:



Die entstehende Verbindung ist ein Derivat des bislang unbekannten Borsulfats. Sie ist in inerten, nicht solvolysierenden Lösungsmitteln unlöslich und deshalb vom Silberhalogenid nicht abtrennbar. Von Wasser wird sie rasch hydrolysiert. Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt sie sich unter Absublimieren von Me₃N·SO₃:



Möglicherweise setzt dieser Zerfall in sehr geringem Umfang schon während der Darstellung ein; mit heissem Tetrahydrofuran liess sich aus dem Bodenkörper eine winzige Menge einer SO₃-haltigen, aber borfreien Substanz extrahieren.

Den Bindungsverhältnissen entsprechend muss die Substitutionsverbindung höhermolekular sein. Sie lässt sich gemäss der Formel (Me₃N)₂B₂O₃(SO₃)₃ als eine Additionsverbindung des Boroxyds mit Trimethylamin einerseits und Schwefeltrioxyd andererseits auffassen. So gesehen kommt den Strukturmöglichkeiten ein besonderes Interesse zu. Während beispielsweise das Phosphortrioxyd Adamantanstruktur aufweist, ist dem B₂O₃ bei gleicher Zusammensetzung eine solche Struktur wegen der planaren Anordnung der Borvalenzen verwehrt. Sie wird erst möglich beim Übergang zur tetraedrischen Valenzanordnung, wie sie etwa in den Borazanen vorliegt. B₂O₃ selbst lagert nun aber keine Donormolekeln an ⁺). Offenbar eröffnet erst der Einbau des Sauerstoffs in das Anion einer

⁺) Eigene orientierende Versuche in dieser Richtung ergaben, dass auch sehr feinteiliges, durch Entwässern von feingepulverter Borsäure im Vakuum über

starken Säure dazu die Möglichkeit. Das sind nun aber genau die Verhältnisse, wie sie in der beschriebenen Verbindung gegeben sind. Ihre kleinste konstruierbare Molekel $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{B}]_4(\text{SO}_4)_6$ wäre mithin ein Me_3N - und SO_3 -Derivat des adamantanoiden B_4O_6 : $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{B}]_4[\text{O}\cdot\text{SO}_3]_6$.

12. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ mit Mg und von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit Na

Schliesslich interessierte uns auch die Reaktivität des Halogens im Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazan gegenüber Metallen. Vor allem war dabei an eine Umsetzung mit Magnesium gedacht.

Der Versuch ergab, dass in Tetrahydrofuran gelöstes $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ mit Mg auch bei Aktivierung mit Jod [†]) weder in der Kälte, noch in der Siedehitze in irgend-einer Weise reagiert, auch nicht bei mehrträgiger Versuchsdauer (Versuch 28).

Um die Grenze der Beständigkeit eines Halogen-borazans in dieser Richtung abzustecken, wurde Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ der Einwirkung von metallischem Natrium in siedendem Xylol unterworfen (Versuch 29). Bei der Aufarbeitung des Ansatzes nach 18 Std. Reaktionszeit wurde ein kleiner Teil des Borazans unverändert zurückgewonnen, der andere Teil hatte mit dem Na unter vollkommener Zerstörung des Moleküls, etwa nach der Gleichung



reagiert.

13. Schlussfolgerungen

Zusammenfassend ergibt sich für die Reaktivität des Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazans folgendes Bild:

Basische Agenzien greifen die Verbindungen nicht, oder unter drastischen Bedingungen doch nur langsam an. Eine Alkylierung mit lithium- oder magnesium-organischen Verbindungen gelingt nicht ^{††}).

P_4O_{10} hergestelltes B_2O_3 mit Me_3N im Bombenrohr bis 310° nicht reagiert.

[†]) vgl. dagegen die entsprechende Umsetzung in der Boroxanreihe, V, 2.

^{††}) Eine Reaktion



findet sich in der Literatur erwähnt ³⁴); die Arbeitsweise wird nicht mitgeteilt.

³⁴) R. Köster, Angew. Chem. 70, 413 (1958).

Aluminiumhalogenide wirken unter Halogenaustausch ein, allerdings zögernder als beim Trifluor-trimethyl-borazan. Es eröffnet sich die Möglichkeit, auf diesem Weg gemischt-halogensubstituierte Borazane darzustellen, d.h. gemischte Borhalogenide BX_nY_{3-n} in Form von R_3N -Addukten zu stabilisieren.

Mit Silbersalzen reagieren die beiden Borazane unter Abscheidung von Silberhalogenid. Der Platz des Halogens wird vom Anion des Solvens oder im inerten Medium vom Anion des Silbersalzes eingenommen. Gemischtsubstituierte Typen werden hier nicht erhalten.

Beide Reaktionen gehören zu dem in I, 3 skizzierten Typus der aktivierten S_N1 -Reaktion.

Die B-N-Bindung wird weder durch die Einwirkung von Proton- noch von LEWIS-Säuren angegriffen.

14. Darstellung und Eigenschaften weiterer Trichlor-trialkyl-borazane

a) Allgemeines

In den vorstehend beschriebenen Versuchen mit B-Halogen-N-trimethyl-borazanen erwies sich die Borazanbindung als überaus beständig. Es ergab sich nun die Frage, ob sich bei Ersatz der Methylgruppen am Stickstoff durch andere Alkylgruppen daran etwas ändert.

Es liess sich erwarten, dass die Festigkeit der Bindung zwischen N und B von der Donoreigenschaft, d.h. von der Basizität desamins abhängt und damit indirekt vom induktiven (und auch mesomeren) Effekt der Substituenten am Stickstoff. Die Darstellung des Trichlor-triäthyl-borazans zeigte dann, dass auch, und sogar in stärkerem Masse, der sterische Effekt der Alkylgruppen berücksichtigt werden muss.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden einige Trichlor-trialkyl-borazane neu synthetisiert. Ihre Darstellung erfolgte jeweils aus Bortrichlorid und dem entsprechenden Amin, wobei in verschiedener Weise gearbeitet wurde. So wurde

- (1) das Amin mit einem Lösungsmittel verdünnt und das BCl_3 unter Eiskühlung eingeleitet,
- (2) das Amin mit fester Kohlensäure gekühlt vorgelegt und das BCl_3 , eventuell unter Rühren, aufkondensiert,
- (3) umgekehrt das BCl_3 mit fester Kohlensäure gekühlt vorgelegt und das Amin, eventuell unter Rühren, eingetropf.

Grundsätzlich erwies sich jede Art des Zusammenbringens als brauchbar. Die Vereinigung der Reaktanden erfolgte stets mit erheblicher Wärmetönung. Es war deshalb, zumal dort, wo ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde, notwendig, den

Ansatz zu kühlen. Bei (2) kam es vor, dass die Reaktion durch Ausbildung einer zusammenhängenden festen Borazanschicht in der Grenzzone zeitweilig unterbrochen wurde und beim Wiedereinsetzen Überhitzung eintrat. Im allgemeinen ist hier die Methode (3) vorzuziehen. Bei (1) erschien Benzol und Petroläther als Reaktionsmedium besser geeignet als Äther. Das an der Einleitstelle ausfallende Borazan macht ein trichterförmig erweitertes Einleitrohr notwendig (vgl. Skizze im Versuchsteil).

Die Trichlor-, wie auch die anderen Trihalogen-trialkyl-borazane sind wohlkristallisierte Verbindungen. Die vorherrschende Kristalltracht sind Nadeln, mitunter auch Blättchen. Bemerkenswert ist, dass bei den Trihalogen-trimethylborazanen, die alle in Form von Nadeln kristallisieren, diese mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens zunehmend derber werden: Die Kristallnadeln des $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ sind haarfein und oft so lang, wie es die Gefässdimensionen zulassen; $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ kristallisieren in minder feinen Nadeln bzw. Spieszen; die Kristalle des $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BI}_3$ schliesslich sind kurz und gedrunken.

Der hohe Schmelzpunkt des Trichlor-trimethyl-borazans $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und allgemein der Trihalogen-trimethyl-borazane $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BX}_3$ wird durch das Dipolmoment, daneben aber auch durch die hohe Symmetrie und die kompakte Molekülgestalt bedingt. Durch Abwandlung der Alkylreste wird er verhältnismässig stark erniedrigt.

Das Lösungsverhalten der Trichlor-trialkyl-borazane $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ wird bestimmt einerseits durch die Anhäufung der Alkylgruppen R, andererseits wiederum durch das Dipolmoment. Die Verbindungen sind hydrophob; die Kristalle werden von Wasser kaum benetzt. Dabei sind sie aber in Wasser - wenn auch nur wenig - löslich, und Methanol, ebenso sehr hydrophil wie lipophil, ist sogar ein ausgezeichnetes Lösungsmittel dafür. Auch die höheren Alkohole lösen gut, desgleichen Eisessig, Aceton, Tetrahydrofuran, wie überhaupt alle polaren organischen Lösungsmittel. In schwach oder nicht polaren Medien (Äther, Petroläther) sind die Trichlor-trialkyl-borazane $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ nur schlecht oder gar nicht löslich; Benzol bildet eine Ausnahme.

b) B-Trichlor-N-triäthyl-borazan⁺ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$

Das Borazan kristallisiert aus Methanol in farblosen Blättchen vom Smp. $90-92^\circ$. Es wurde sowohl durch Einleiten von BCl_3 in eine gekühlte ätherische Triäthylamin-Lösung wie durch Aufkondensieren von BCl_3 auf Triäthylamin dargestellt (Versuch 30). Beim Versuch, es aus heissem Äthanol umzukristallisieren,

+) Vor längerer Zeit erstmalig ohne nähere Angaben erwähnt ³⁵⁾, inzwischen auch von anderer Seite ³⁶⁾ dargestellt.

³⁵⁾ L. L. Quill, Trans. Illinois State Acad. Sci. 23, 333 (1931).

³⁶⁾ J. D. Edwards, W. Gerrard und M. F. Lappert, J. chem. Soc. (London) 1957, 385.

trat in stürmischer Reaktion Alkoholyse ein. Mit Wasser erwärmt wurde es hydrolysiert. Die Verfolgung der Leitfähigkeit (Abb. 3, folgende Seite) einer frisch bereiteten Lösung des Borazans in Äthanol zeigte, dass schon bei Raumtemperatur eine Alkoholyse einsetzt (Versuch 31):



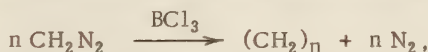
Sie zeigte weiter, dass beim Auflösen eines gelagerten Präparates die Leitfähigkeit augenblicklich in die Höhe schnellte, dass hier also ionogene Anteile vorhanden sind, die auf eine gewisse Zersetzung schon bei längerem Aufbewahren zurückzuführen sind. Alkoholische Lösungen von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ (und auch $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$) sind vollkommen stabil.

Beim Erwärmen des Trichlor-triäthyl-borazans $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit Aceton entstand durch Kondensation dreier Molekeln Aceton Mesitylen:



Diese Reaktion wurde auch durch freies BCl_3 veranlasst ⁺).

Eine ätherische Diazomethan-Lösung lieferte bei der Einwirkung auf das Trichlor-triäthyl-borazan $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ bei -40° Polymethylen $(\text{CH}_2)_n$ (Versuch 32):



eine Reaktion, die wiederum in gleicher Weise von freiem Bortrichlorid ³⁷⁾ und von Diäthyläther-bortrichlorid $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ ⁺⁺⁾ gegeben wird. Da das BCl_3 hier lediglich katalytisch wirkt, werden durch die Reaktion schon kleine Mengen BCl_3 angezeigt. Die Methylverbindung $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ gibt diese Reaktion nicht (Versuch 16).

Diesen Beobachtungen zufolge liegt das Borazan $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ schon bei so tiefen Temperaturen wie -40° merklich, beim Anwärmen in erheblichem Umfang in Amin und Bortrichlorid dissoziiert vor.

³⁷⁾ A. J. Jakubowitsch und W. A. Ginsburg, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N. S.) 73, 957 (1950).

⁺) eigener Versuch; das Verhalten von Aceton gegen Bortrichlorid scheint bislang noch nicht untersucht worden zu sein, vgl. ^{37a)}.

^{37a)} W. Gerrard und M. F. Lappert, Chemical Rev. 58, 1081 (1958).

⁺⁺⁾ eigener Versuch.

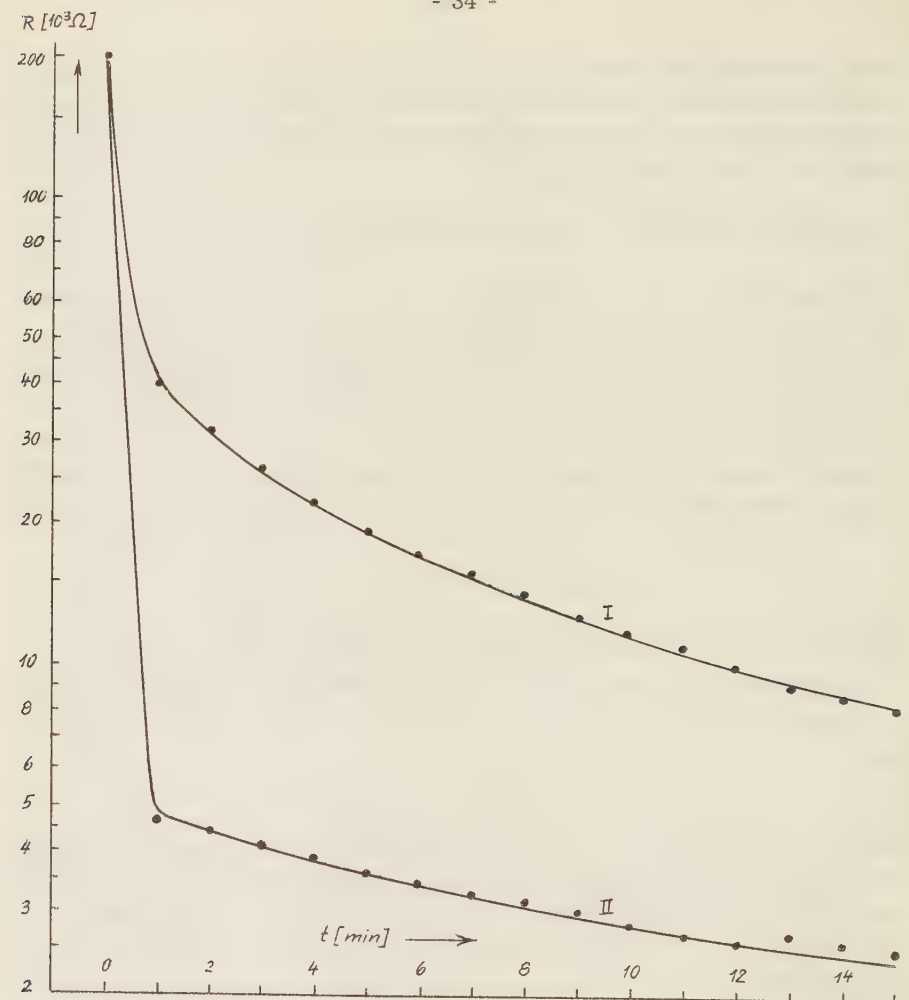


Abb. 3 Zunahme der Leitfähigkeit einer 0,02molaren Lösung von $(C_2H_5)_3N \cdot BCl_3$ in Äthanol bei 23,5° infolge Alkoholyse (Versuch 31)

I frisch umkristallisiertes Präparat
 II gelagertes Präparat

(logarithmische Auftragung des Widerstandes R)

c) B-Trichlor-N-benzyl-dimethyl-borazan $C_6H_5CH_2(CH_3)_2N \cdot BCl_3$

Das Borazan kristallisiert aus Äthanol in farblosen Blättchen vom Smp. 131-134°. Es wurde dargestellt aus BCl_3 und Benzyl-dimethylamin bei -60° (Versuch 33). Es ist hydrolyse- und alkoholysebeständig.

d) B-Trichlor-N-diäthyl-methyl-borazan $(C_2H_5)_2CH_3N \cdot BCl_3$

Das Borazan kristallisiert aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Smp. 87,5 bis 88°. Es wurde dargestellt aus BCl_3 und Diäthylmethylamin bei -60° (Versuch 34). Es ist hydrolyse- und alkoholysebeständig.

e) Der sterische Einfluss der Substituenten am Stickstoff

Es hatte sich also gezeigt, dass die Festigkeit der Borazanbindung im $(C_2H_5)_3N \cdot BCl_3$ gegenüber dem $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ erheblich vermindert ist. Für das $C_6H_5CH_2(CH_3)_2N \cdot BCl_3$ und das $(C_2H_5)_2CH_3N \cdot BCl_3$ wird eine gleiche Verminderung nicht beobachtet. Ein Blick auf die Basizitätskonstanten der zugrundeliegenden Amine lehrt, dass der induktive Effekt der Alkylgruppen für eine Erklärung nicht in Frage kommt:

	K_B (25°)	
$(CH_3)_3N$	$5,27 \cdot 10^{-5}$	³⁸⁾
$C_6H_5CH_2(CH_3)_2N$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	³⁹⁾
$(C_2H_5)_2CH_3N$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	⁴⁰⁾
$(C_2H_5)_3N$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	⁴¹⁾

Dagegen lässt eine einfache Modellbetrachtung einen die Molekülstabilität beeinflussenden sterischen Effekt der Alkylgruppen erkennen. Beim $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ ist die freie Drehbarkeit keiner Bindung eingeschränkt. Ersetzt man aber eine der Methylgruppen durch eine Äthyl- (oder eine andere Alkyl-) -gruppe, so wird die Drehbarkeit um diese N-C-Bindung durch das nachbarständige Chlor behindert; es verbleibt eine Schwenkbarkeit innerhalb eines gewissen Winkelbereichs (Abb. 4). Das gleiche gilt auch noch beim Ersatz von zwei Methyl- durch Äthylgruppen. Im Triäthylderivat schliesslich werden alle drei Alkylgruppen im gleichen Sinne abgedrängt; sie finden nur mehr in einer bestimmten Anordnung, ineinander verschachtelt, Platz (Abb. 5). Das sich etwa in der Hydrolyseempfindlichkeit dokumentierende, offenbar sprunghafte Abfallen der Borazanstabilität

³⁸⁾ H. S. Harned und R. A. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 50, 3174 (1928).

³⁹⁾ H. Goldschmidt und R. M. Salcher, Z. physikal. Chem. A 29, 113 (1899).

⁴⁰⁾ G. Bredig, Z. physikal. Chem. A 13, 289 (1894).

⁴¹⁾ T. S. Moore und T. F. Winmill, J. chem. Soc. (London) 101, 1635 (1912).

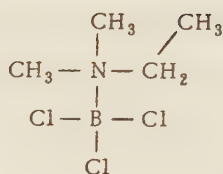
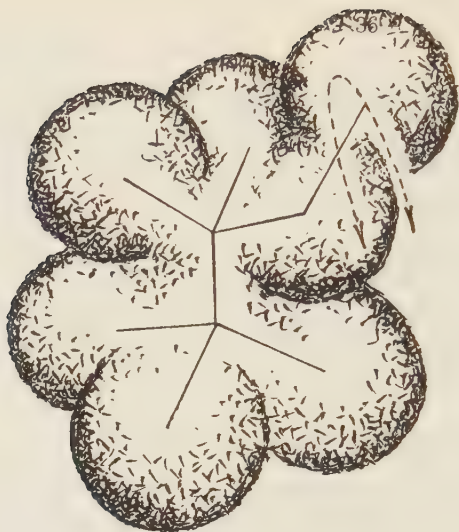


Abb. 4 Modell des Trichlor-äthylidimethyl-borazans

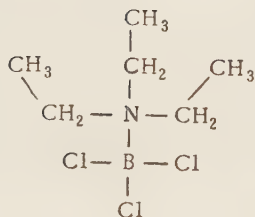
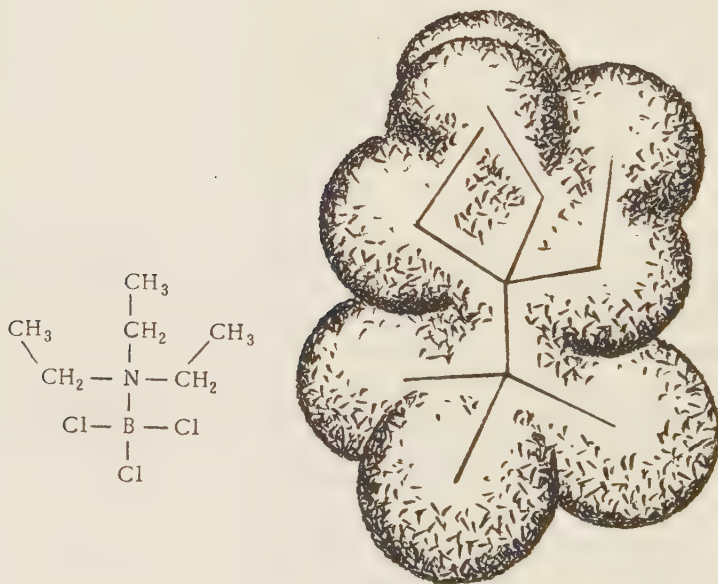


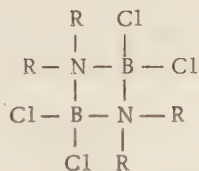
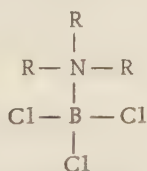
Abb. 5 Modell des Trichlor-triäthyl-borazans

beim $(C_2H_5)_3N \cdot BCl_3$ fällt mit dem Erstarren der Struktur in dieser Verbindung zusammen. Der durch den Spannungszustand gegebene erhöhte Energieinhalt der Molekel bedingt eine geringere Aktivierungsenergie für eine unter Lösung der B-N-Bindung ablaufende Reaktion. Die hier leicht erfolgende Verdrängung des Amins stellt keinen Widerspruch zu der in I, 2, letzter Absatz, aufgestellten Behauptung dar, da sie ersichtlich nach S_N1 verläuft.

Die Stabilitätsverhältnisse bei den B-Trimethyl-borazanen in Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff wurden von H. C. BROWN und Mitarbeitern im Hinblick auf sterische Einflüsse sehr eingehend an Hand der Dissoziationsgleichgewichte untersucht. Wegen der etwa gleich grossen Raumerfüllung von CH_3 - und Cl - liegen hier den B-Trichlor-borazanen vergleichbare Verhältnisse vor. Während bei den B-Trimethyl-N-methyl-borazanen $(CH_3)_nH_{3-n}N \cdot B(CH_3)_3$ die Abstufung der Stabilität der entsprechenden Ammonium-Ionen folgt ⁴²⁾, ergeben sich in der Reihe der B-Trimethyl-N-äthyl-borazane $(C_2H_5)_nH_{3-n}N \cdot B(CH_3)_3$ Umstellungen; das $(C_2H_5)_3N \cdot B(CH_3)_3$ ist die labilste dieser Verbindungen ^{43,44)}; vgl. auch ⁴⁵⁾.

Unsere Modellbetrachtung wird schliesslich auch bestätigt durch die Tatsache, dass in den Dissoziationsenergien der den B-Trichlor-borazanen ganz entsprechenden Aluminiumverbindungen $(CH_3)_3N \cdot AlCl_3$ und $(C_2H_5)_3N \cdot AlCl_3$ kein sterischer Effekt zum Ausdruck kommt ⁴⁶⁾. Durch den im Vergleich zum Bor grossen Kovalenzradius des Aluminiums werden hier die nachbarständigen Substituenten weit genug auseinander gerückt, um sich nicht mehr zu behindern.

Dem Befund der geringen Stabilität des B-Trichlor-N-triäthyl-borazans entspricht auch die Beobachtung, dass das B-Dichlor-N-diäthyl-borazan im Gegensatz zur Dimethylverbindung keine Neigung zur Dimerisation zeigt ⁴⁾. In der aufgerichteten, d.h. dimeren Form des Borazens liegen ja dem Borazan ganz ähnliche Verhältnisse vor:



⁴²⁾ H. C. Brown, H. Bartholomay jr. und M. D. Taylor J. Amer. chem. Soc. 66, 435 (1944).

⁴³⁾ H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 67, 1614 (1945).

⁴⁴⁾ H. C. Brown und M. D. Taylor J. Amer. chem. Soc. 69, 1332 (1947).

⁴⁵⁾ R. W. Taft jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 4238 (1953).

⁴⁶⁾ D. D. Eley und H. Watts, J. chem. Soc. (London) 1952, 1914 und 1954, 1319.

Auch hier ist offenbar der sterische und nicht der induktive ⁴⁾ Effekt der Äthylgruppen massgebend.

f) B-Trichlor-N-2-chloräthyl-dimethyl-borazan $\text{ClC}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$

Das Borazan kristallisiert aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Smp. 90-91°. Es wurde dargestellt durch Eindestillieren von 2-Chloräthyl-dimethylamin in gekühltes BCl_3 (Versuch 35). Die Verbindung ist zwar gegen Wasser auch in der Hitze beständig, beim Kochen mit Säuren wird sie jedoch zerstört.

Der erhebliche induktive Effekt der Chloräthylgruppe (vgl. etwa die Herabsetzung der Beständigkeit der BF_3 -Verbindung des 2-Chloräthanol im Vergleich zur unchlorierten Verbindung ⁴⁷⁾ wirkt sich also nicht gerade einschneidend auf die Borazan-Stabilität aus.

Stärker scheint der mesomere Effekt der Phenylgruppe im B-Trichlor-N-phenyldimethyl-borazan in Erscheinung zu treten. Einer Beobachtung von R. G. JONES und C. R. KINNEY ⁴⁸⁾ zufolge wird es - in Gegenwart von Benzol - schon von kaltem Wasser hydrolysiert.

g) B-Hexachlor-N-tetramethyläthylen-diborazan
 $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$

Das Borazan fällt aus Acetonitril farblos und feinkristallin an; Smp. 239 bis 240°. Es wurde hergestellt durch Eintropfen von Tetramethyläthylendiamin in gekühltes BCl_3 oder durch Einleiten von BCl_3 in eine Lösung dieses Amins (Versuch 36).

Das Diborazan unterscheidet sich in seiner Kristallinität und seiner Löslichkeit augenfällig von den bisher besprochenen Borazanen. Während diese noch einen gewissen lipophilen Charakter aufweisen, scheint für das Lösungsvermögen dem Diborazan gegenüber nur mehr das Dipolmoment des Lösungsmittels massgeblich zu sein. Nur in Solvenzien mit auffallend hohem Dipolmoment, wie

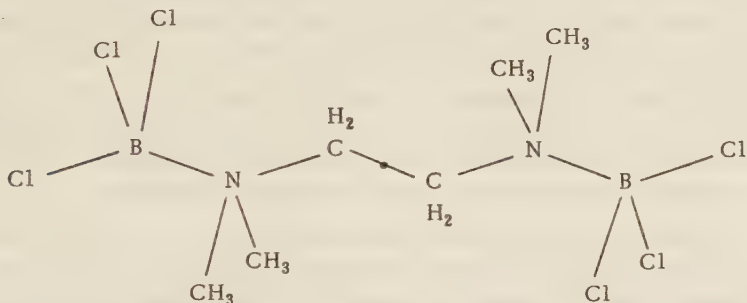
Acetonitril	3,84 D
Nitromethan	3,44 D
Dimethylformamid	3,25 D ⁺)

⁴⁷⁾ H. Meerwein und W. Pannwitz, J. prakt. Chem. 141, 123 (1934).

⁴⁸⁾ R. G. Jones und C. R. Kinney J. Amer. chem. Soc. 61, 1378 (1939).

⁺) Der angeführte Wert gilt für das Dipolmoment des Formamids. Wie der Vergleich ähnlich strukturierter Verbindungen zeigt, ist eine wesentliche Beeinflussung durch die Methylgruppen nicht zu erwarten.

ist es gut löslich. Dabei kommt dem Hexachlor-tetramethyläthylen-diboran selbst, da es ein Symmetriezentrum besitzt:



ein Gesamtmoment 0 zu. Doch darf man wohl annehmen, dass die beiden Borazan-Dipole infolge der räumlichen Trennung durch die Äthylengruppe bei Assoziationen auch getrennt wirksam sind. Die Möglichkeit der zweiseitigen Dipolassoziation führt offenbar zu hohen Gitterkräften. Da ihrerwegen auch ein Momentausgleich durch Quadrupolbildung in Lösung entfällt und für eine anderweitige Solvatisierung kaum Ansatzpunkte gegeben sind, tritt Lösung nur ein, wenn ähnlich feste Dipol-Assoziate mit dem Lösungsmittel entstehen können. Das Dipolmoment des Solvens muss dazu in der Größenordnung des Bindungsmomentes der Borazan-Gruppierung liegen. In Äthanol beispielsweise (Dipolmoment 1,74 D) ist das Diborazan praktisch unlöslich.

Gegen Wasser und verdünnte Säuren ist es beständig, doch ist seine thermische Stabilität relativ gering. Beim langsamen Erhitzen zersetzt es sich vor Erreichen des Schmelzpunktes, und auch beim Kochen seiner Lösung in Nitromethan oder Dimethylformamid tritt Zersetzung unter Abscheidung eines in diesen Lösungsmitteln unlöslichen, aber wasserlöslichen Stoffes.

IV. Substitutionsreaktionen an B-Trijod-borazanen $R_3N^+BJ_3$

1. Vorbemerkungen

Das Trijod-trimethyl-borazan $Me_3N^+BJ_3$ war durch die in II, 4 beschriebene Umsetzung von $Me_3N^+BF_3$ mit AlJ_3 zugänglich geworden. Die Verbindung kristallisiert aus Benzol in kurzen, derb-nadeligen Kristallen, schmilzt bei $221,5^\circ$ unter Braunfärbung und Gasentwicklung und lässt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren.

Sie ist gegen Wasser und Alkohol beständig, löst sich in Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran und Benzol, jedoch nur schwer in Äther. In Wasser ist sie unlöslich.

AgNO_3 fällt aus der alkoholischen Lösung schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ AgJ aus. Auch gegen Basen erwies sich das Trijod-trimethylborazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ sehr viel reaktionsfähiger als die entsprechende Chlor- und Bromverbindung (vgl. III, 2). Nach einstündigem Kochen in alkoholischer Natronlauge war die Verbindung vollständig solvolytisiert.

Eine dem Sonnenlicht ausgesetzte eingeschmolzene Probe der Substanz wies auch nach 3tägiger Belichtung keine erkennbare Veränderung auf. Dagegen waren 2 Monate lang aufbewahrte Präparate verschieden stark braun verfärbt. Die dunkel verfärbten Präparate gaben an der Luft Jodwasserstoffnebel.

Die Steigerung der Reaktionsfähigkeit beim Übergang von der Chlor- und Brom- zur Jodverbindung entspricht der allgemeinen Regel, wie sie auch bei den Alkylhalogeniden zu beobachten ist. In der Reihe der Borazane tritt der relativ grosse Anstieg des Verbindungswertes der Molpolarisation bei der Jodbindung (vgl. Fussnote S. 19) besonders deutlich in Erscheinung. In dem im folgenden zu besprechenden Verhalten des $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ gegen elementares Jod und ähnliche Verbindungen zeigt sich, dass schon ein schwacher polarisierender Effekt ausreicht, um die Substitution des Jodatoms auszulösen.

Da die Erörterung des Kapitels I, 2 auch für das Trijod-trimethylborazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ Gültigkeit haben muss, müssen Substitutionen auch hier nach $\text{S}_{\text{N}}1$ erfolgen. Ionogenes Halogen liegt auch hier, wie schon die Hydrolysebeständigkeit der reinen Verbindung zeigt, nicht vor; aus den Elektonegativitäten errechnet sich für die B-J-Bindung 7% Ionencharakter.

2. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ mit J_2

Schon bei den Versuchen zur Reinigung des Trijod-trimethylborazans $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ (vgl. II, 4) wurde beobachtet, dass beim Behandeln der von der Darstellung her noch mit elementarem Jod verunreinigten Verbindung Verluste eintraten; aus der methanolischen Lösung wurde Trimethylammoniumjodid isoliert. Die solvolys-auslösende Rolle des Jods wurde durch zwei Versuche bestätigt.

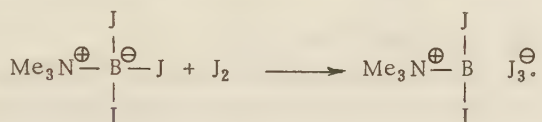
Reines $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ wird auch durch längeres Kochen in Methanol nicht verändert. Gibt man aber in die Lösung ein Körnchen Jod, so setzt sofort Methanolyse ein (Versuch 37).

Gereinigtes $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ ist an der Luft tagelang unverändert haltbar. In Berührung mit Jod setzt jedoch bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit momentan Hydrolyse ein.

Für die Deutung der offenbar katalytischen Wirkung des elementaren Jods auf die Hydrolyse des Jodborazans kann von der bekannten Tatsache ausgegangen werden, dass Jod dem Jodid-Ion gegenüber als elektrophiles Agens auftritt:



Die Annäherung einer Jodmolekel an ein Jodatome des Borazans kann danach eine Polarisation der B-J-Bindung bewirken und damit schliesslich bei Einwirkung des hydrolysierenden Mediums zur anionoiden Ablösung des Jodatoms als J_3^- führen:



Bei dieser Formulierung des Wirkungsmechanismus blieb zunächst noch offen, ob als reaktives Zwischenprodukt eine Anlagerungsverbindung des Jods an das Jodborazan anzunehmen ist. Im folgenden wurde deshalb die Einwirkung von Jod auf $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ im inerten Medium bzw. ohne Reaktionsmedium (Vermeidung einer Solvolyse) untersucht (Versuch 38).

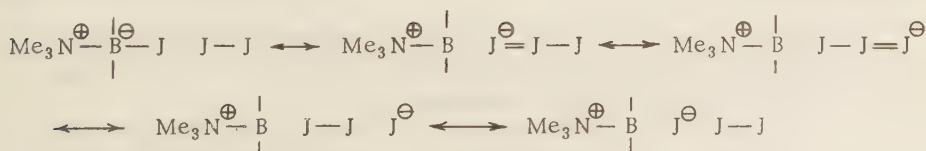
Aus den benzolischen Lösungen von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ und J_2 wurde eine in Benzol schwerlösliche schwarze Substanz erhalten, die mit kaltem Wasser sofort hydrolysierte. Die Hydrolyselösung enthielt ausser Amin, Bor und Jodid elementares Jod.

Beim Überleiten von Joddampf über $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ färbte sich dieses braun. Das schliesslich erhaltene braunschwarze Pulver zersetzte sich erst, als es bis zur Sublimation im Vakuum erhitzt wurde. Das Sublimat war infolge Rückbildung der Additionsverbindung teilweise wiederum braun gefärbt. Erst bei fortgesetzter Resublimation erhielt man wieder farblose Kristalle, die sich als unverändertes Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ erwiesen.

Wie die beiden Versuche zeigten, lagert $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ elementares Jod spontan und reversibel an:



Das Anlagerungsprodukt hat die braune Farbe eines Polyjodids. Seine thermische Stabilität geht weit über die bei einer blossen Adsorption zu erwartende hinaus. Für die Bindungsverhältnisse in der Jod-Additionsverbindung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ kann eine Mesomerie entsprechend



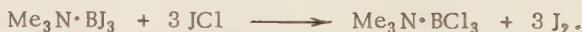
angenommen werden. Durch sie wird die Polarisierung der B-J-Bindung, wie sie in der leichten Hydrolysierbarkeit zum Ausdruck kommt, gut wiedergegeben. Die Unlöslichkeit der Additionsverbindung in Benzol kann als Hinweis auf den erheblich ionogenen Charakter (Mesomerieanteil der 2. bis 5. Grenzformel) gewertet werden.

3. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ mit JCl

Es lag nahe, das elementare Jod durch eine andere Jodverbindung JX zu ersetzen, von der eine ähnliche Anlagerung an das Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ erwartet werden konnte, die darüber hinaus aber substituierend zu wirken vermag, indem die Additionsverbindung bei ihrem Zerfall Jod abspaltet:



Um die Möglichkeit einer solchen Reaktion zu prüfen, liessen wir JCl auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ einwirken (Versuch 39). Schon bei Zimmertemperatur erfolgte eine quantitative Substitution des Jods durch Chlor:



Das Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ wurde mit 95proz. Ausbeute aus dem Ansatz isoliert.

Es kann angenommen werden, dass sich diese glatt verlaufende Substitution auch mit anderen Jodverbindungen JX (X = elektronegative Gruppe) durchführen und damit in präparativ interessanter Weise auswerten lässt. Gegenüber anderen Methoden, neue Liganden in die Borazanmolekel einzuführen, bietet sie den Vorteil, dass neben dem Borazan nur leicht abtrennbares Jod entsteht.

4. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ mit Mg und Ag

Da allgemein eine Jodverbindung die entsprechende Verbindung eines anderen Halogens in ihrer Reaktionsfähigkeit auch gegenüber Metallen übertrifft, schien es einen Versuch wert, die beim Tribrom-trimethyl-borazan erfolglos verlaufene Umsetzung mit Magnesium mit Trijod-trimethyl-borazan zu wiederholen (Versuch 40).

Wie der Versuch ergab, wurde $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ durch Kochen seiner Lösung in Tetrahydrofuran mit Magnesiumspänen nicht verändert. Es verhält sich in dieser Hinsicht nicht anders als die Bromverbindung.

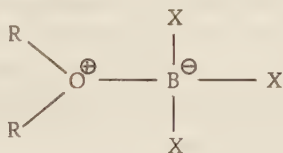
Schliesslich wurde der Versuch mit Ag-Spänen anstelle der Mg-Späne wiederholt (Versuch 41). Das Borazan blieb auch in diesem Fall unverändert. Vom BJ_3 ist bekannt, dass es bei 185° mit Silberspänen unter Bildung von AgJ reagiert ⁴⁹).

V. Substitutionsreaktionen an B-Trichlor-boroxanen $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$

1. Vorbemerkungen

Die Äther- und die Trialkylamin-Additionsverbindungen der Borhalogenide, also die Trihalogen-dialkyl-boroxane $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BX}_3$ und die Trihalogen-trialkyl-borazane $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BX}_3$, verhalten sich im allgemeinen recht verschieden. Es ist dies auf die Verschiedenheit zurückzuführen, die stets zwischen einer Oxonium- und der entsprechenden Ammoniumverbindung besteht: Die Liganden sind an den Oxoniumsauerstoff hinsichtlich ihrer kationoiden Ablösung um vieles weniger fest gebunden als an den Ammoniumstickstoff.

Im Falle der B-Trihalogen-boroxane $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BX}_3$ bedeutet das, dass sie, im Vergleich zu den B-Trihalogen-borazanen $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BX}_3$, einerseits leichter in Donor- und Akzeptormolekel dissoziieren (vgl. z.B. ⁵⁰), andererseits auch einen Alkylrest leichter kationoid abspalten:



Die Trichlor-dialkyl-boroxane $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ geben deshalb auch alle Reaktionen des freien BCl_3 und zersetzen sich schon bei wenig erhöhter Temperatur infolge einer innermolekularen Alkylierung unter Alkylchloridabspaltung ⁵¹).

Im Anschluss an die Substitutionsreaktionen an den Trichlor-trialkyl-borazanen $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ galt unser Interesse jedoch solchen Umsetzungen der Trichlor-dialkyl-boroxane $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$, in denen wie dort die B-Cl-Bindung angesprochen wird. Für diese ist, was die Polaritätsverhältnisse betrifft, an sich eine vergleichbare Reaktivität zu erwarten. Doch kommt hinzu, dass im Gegensatz zu den N-Trialkyl-borazanen die Bor"rückseite" bei den O-Dialkyl-boroxanen nicht mehr vollständig umhüllt ist (vgl. I, 2).

⁴⁹) W.C. Schumb, E.L. Gamble und M.D. Banns, J. Amer. chem. Soc. 71, 3225 (1949).

⁵⁰) H.C. Brown und R.M. Adams, J. Amer. chem. Soc. 65, 2253 (1943).

⁵¹) E. Wiberg und W. Sütterlin, Z. anorg. allg. Chem. 202, 1 (1931).

Durchgeführt wurden die Umsetzungen von B-Trichlor-O-diäthyl-boroxan (Diäthyläther-bortrichlorid) mit Mg, und im Zusammenhang damit auch mit MgJ_2 , und mit Ag_2SO_4 .

Abgesehen von den Fluorverbindungen sind die B-Trichlor-O-dialkyl-boroxane die einzigen beständigen Vertreter der Halogen-boroxane.

2. Die Umsetzung von $(C_2H_5)_2O \cdot BCl_3$ mit Mg und MgJ_2

a) Die Umsetzung mit Mg, Katalysierung durch J_2

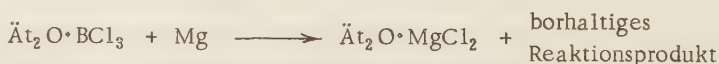
Die Umsetzung von $Me_3N \cdot BBr_3$ und $Me_3N \cdot BJ_3$ mit Mg in siedendem Tetrahydrofuran hatte keinerlei Reaktion gezeitigt.

Auch eine ätherische Lösung von $\ddot{A}t_2O \cdot BCl_3$ reagierte beim Erwärmen zunächst nicht mit Magnesiumspänen (Versuch 42). Indes waren beim Aktivieren des Ansatzes mit Jod Anzeichen einer Umsetzung zu beobachten, und auf weitere Jodzugaben fiel als kristalliner Niederschlag Magnesiumchlorid-Ätherat aus.

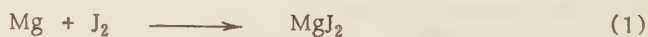
In einem zweiten Versuch wurde in den $\ddot{A}t_2O \cdot BCl_3 / Mg$ -Ansatz eine Jodlösung eingetropft (0,75 Mol J_2 auf 1 Mol Äther-bortrichlorid). Dabei fiel wiederum $MgCl_2$ -Ätherat aus (Versuch 43). Nach beendeter Jodzugabe setzte sich das Reaktionsgemisch jedoch weiter unter Alkylierung des Bors um.

b) Das Reaktionsschema

Die in beiden Versuchen beobachtete Bildung von Magnesiumchlorid-Ätherat musste auf eine Umsetzung im Sinne



zurückgehen. Da die Reaktion aber erst nach dem Zusatz von Jod einsetzt, dürfte nicht das Magnesium selbst, sondern sein Jodid der Reaktionspartner des Boroxans sein. Davon ausgehend wurde als Arbeitshypothese folgende Reaktionsfolge angenommen ⁺⁾ :



⁺⁾ Der an die Magnesiumhalogenide koordinativ gebundene Äther wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Danach sollte sich primär das Mg in Äther mit J₂ in bekannter Weise ⁵²⁾ zum Magnesiumjodid-Ätherat umsetzen (1) und dieses mit dem Äther-bortrichlorid unter Halogenaustausch reagieren (2). Ein dabei entstehendes Borjodid muss aber (ebenso wie Borbromid und bei erhöhter Temperatur auch Borchlorid) sofort zu einer Ätherspaltung Anlass geben (3). Solange nun noch elementares Jod zugegen ist, wird die Reaktion hier stehenbleiben, da eine nach (4) gebildete GRIGNARD-Verbindung durch das J₂ wieder zersetzt wird:



Erst nach dem Verbrauch des Jods wird nach Gleichung (5) noch vorhandenes Diäthyläther-bortrichlorid (bzw. daraus entstandener Chlorborsäurediäthylester) vom Äthylmagnesiumjodid alkyliert werden.

Die sich aus (2) bis (5) ergebende Gesamtgleichung



hat die auf S. 44 geforderte Form, wobei als "borhaltiges Reaktionsprodukt" ein Gemisch von Verbindungen der Reihe Ät_nB(OÄt)_{3-n} einzusetzen ist. Das Jod geht in die Summengleichung überhaupt nicht mehr ein, weil das reaktionsauslösende Magnesiumjodid am Ende der Reaktionsfolge wieder frei wird. Eine gewisse Menge Jod muss in das Reaktionsgemisch jedoch zunächst eingetragen werden, damit für das Einsetzen der Weiterreaktion (4), (5) die notwendige Konzentration an Äthyljodid erreicht wird.

Das Reaktionsschema gibt soweit alle Beobachtungen richtig wieder. Zu seinem Beweis wurden die noch nicht bekannten Reaktionsschritte (2), (3) für sich untersucht.

c) Die Umsetzung mit MgJ₂

Aus einer ätherischen Lösung äquimolarer Mengen Ät₂O · BCl₃ und MgJ₂-Diätherat fiel in fast quantitativer Ausbeute MgCl₂-Ätherat aus; aus der Reaktionslösung wurde durch Fraktionierung ÄtJ und B(OÄt)₃ isoliert (Versuch 44). Dieser Versuch bestätigte den wesentlichen Teil der Hypothese, die Umhalogenierung des Trichlor-boroxans Ät₂O · BCl₃ durch das Magnesiumjodid zu Ät₂O · BJ₃ (2) und die Ätherolyse des letzteren zu B(OÄt)₃ und ÄtJ (3). Der quantitative Verlauf der Umsetzung (2) wird offenbar durch die Schwerlöslichkeit des MgCl₂-Ätherats in Äther begünstigt, womöglich auch durch das sofortige Weiterreagieren der B-J-Gruppierung nach (3).

⁵²⁾ B. N. Menshutkin, Z. anorg. allg. Chem. 49, 40 (1906).

Wegen der Instabilität des Jod-boroxans $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BJ}_3$ sind die Reaktionsschritte (2) und (3) nicht voneinander zu trennen. Versuche, eine Reaktion entsprechend (2) für sich (unter Ausschluss von Äther) zu verwirklichen, blieben ohne Erfolg. Bei der versuchten Umsetzung von BCl_3 mit ätherfreiem MgI_2 in inerten Medien (Schwefelkohlenstoff, Acetonitril) trat keine Reaktion ein (Versuche 45, 46). Ein Borjodid lässt sich auf diesem Wege somit nicht gewinnen.

d) Übertragung der Reaktion auf andere Halogenide

Ein dem hier aufgezeigten ganz ähnlicher Reaktionsverlauf dürfte für eine Umsetzung von Borbromid mit Magnesium in Äther gelten, die im Rahmen einer Versuchsreihe mit der Zielsetzung, elementares Bor zu erhalten, angestellt wurde⁵³). Als Reaktionsprodukt wurde eine schwarze Schmiere erhalten, die kein elementares Bor enthielt und sonst nicht näher untersucht wurde.

Die analoge Umsetzung von SiCl_4 mit Magnesium in Äthern wurde eingehend bearbeitet^{54,55}). Sie verläuft, allerdings erst unter verschärften Bedingungen (170-190°, 25-50 atm bzw. 200-250°, 30-70 atm), nach der Summengleichung



die der Gesamtgleichung der von uns unter b) beschriebenen Reaktion entspricht. Es entstehen dabei Silikone verschiedenen Kondensationsgrades.

Auch diese Reaktion läuft ersichtlich über die Stufen Ätherspaltung und Alkylierung. Die Reaktionstemperatur wird durch die für den Primärschritt, die Ätherspaltung durch das Siliciumchlorid, nötige Aktivierungsenergie diktiert. Sie könnte deshalb eventuell ebenso wie bei der besprochenen Umsetzung des Borchlorids durch Zugabe von Jod zur Reaktionsmischung erniedrigt werden; SiI_4 verursacht schon bei Temperaturen bis 100° eine Ätherspaltung⁵⁶).

Um die hiermit aufgeworfene Frage, ob sich die Reaktion (2), die Jodierung mit Magnesiumjodid-Ätherat, vom Äther-bortrichlorid $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ auch auf andere Halogenide übertragen lässt, beantworten zu können, wurden entsprechende orientierende Versuche mit $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, SiF_4 und SiCl_4 unternommen (Versuche 47, 48, 49).

⁵³) H. Reinboldt und K. Schwenzer, J. prakt. Chem. (2), 140, 273 (1934).

⁵⁴) Diplomarbeit G. Schachenmeier, München 1954.

⁵⁵) Diplomarbeit K. H. Kanzler, München 1954.

⁵⁶) C. Friedel, Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 327 (1872).

In allen drei Fällen entstanden beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen des BF_3 , SiF_4 bzw. SiCl_4 und des MgJ_2 zunächst ölige, nach und nach kristallisierende und sich vermehrende Fällungen. Ihre Auswaagen waren weit höher, als sie im Falle eines Halogenaustausches für das Magnesiumfluorid bzw. -chlorid zu erwarten waren, Sie enthielten neben diesen auch noch Magnesiumjodid und Äther. Beim Erhitzen wurden die zunächst braunen Substanzen farblos und ihr Gewicht nahm stark ab; zurück blieb schliesslich ein immer noch stark verunreinigtes MgF_2 bzw. MgCl_2 in etwa der errechneten Ausbeute.

Wenn die Umsetzungen des SiF_4 und SiCl_4 mit MgJ_2 -Ätherat auch nicht so eindeutig verliefen, wie die des BCl_3 , so erwiesen sie jedenfalls, dass ein Halogenaustausch stattfindet. Man kann deshalb erwarten, dass die Umsetzung von SiCl_4 (und auch von SiF_4) mit einem Äther und Mg zu Silikon durch Jod (oder Magnesiumjodid) katalysiert wird.

Gegenüber der unkatalysierten Reaktion ergeben sich dabei die Vorteile milderer Reaktionsbedingungen, gegebenenfalls ein Arbeiten ohne Autoklaven, Schonen des thermisch empfindlichen Alkylhalogenids und schliesslich die grössere Reaktionsfreudigkeit des Alkyljodids bei der Grignardierung. Die Reaktion könnte dadurch präparativ interessant werden.

3. Die Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4

Mit der Umsetzung des Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazans mit Silbersulfat hatten wir Einblick in das Verhalten eines sulfatsubstituierten Borazans gewonnen. Eine entsprechende Umsetzung in der Boroxanreihe sollte hier einen Vergleich ermöglichen.

Silbersulfat wurde feinstgepulvert in ätherischer Suspension mit Diäthylätherbortrichlorid $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ zur Reaktion gebracht (Versuch 50). Die Reaktionstemperatur wurde auf 20° oder darunter gehalten, um eine Zersetzung des Chlorboroxans nach



zu vermeiden. Durch portionsweise Zugabe eines Überschusses an Ag_2SO_4 konnten bei intensivem Rühren in etwa 24 Stunden vollständige Umsätze erzielt werden. Der Bodenkörper verklumpt während der Reaktion. Die überstehende ätherische Reaktionslösung war schliesslich chloridfrei.

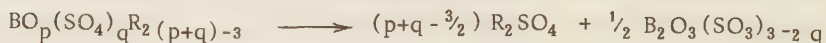
Beim Einengen der abgetrennten Ätherlösung im Vakuum hinterblieb in geringer Menge ein gelb gefärbtes Öl. Der abdestillierte Äther enthielt Diäthylsulfat, dagegen keine Borverbindungen. Die verbleibende Flüssigkeit enthielt in leicht hydrolysierbarer Form Bor und Sulfat im ungefähren Verhältnis 2 : 1

(genau 2,00 : 0,93). Die gefundene Bormenge entsprach nur 1,3 Mol%, bezogen auf das eingesetzte BCl_3 . Beim Versuch, dieses Öl im Vakuum zu destillieren, zersetzte es sich, und es wurde ein farbloses Destillat erhalten, das nun nicht mehr vollständig wasserlöslich war. Es handelte sich dabei um ein Gemisch von Diäthylsulfat und Borsäuretriäthylester. Zurück blieb eine spröde, weisse Substanz, die sich in Wasser langsam mit saurer Reaktion löste. Sie enthielt wiederum Bor und Sulfat.

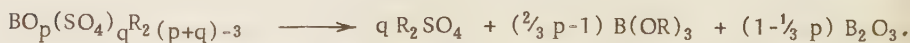
Diesen Befunden zufolge musste die Hauptmenge des Umsetzungsproduktes von $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ im Bodenkörper enthalten sein, im Gemenge mit AgCl und nicht umgesetztem, überschüssigem Ag_2SO_4 . Zunächst wurde versucht, sie daraus in einer SOXHLET-Anordnung zu extrahieren, und zwar, wegen der zu erwartenden thermischen Instabilität, mit Äther bei vermindertem Druck und einer Badtemperatur von 15° . Die Extraktion blieb jedoch auch bei zweitägiger Dauer ohne Erfolg (Versuch 51).

In einem weiteren Ansatz wurde versucht, durch die thermische Zersetzung der im Ätherunlöslichen anfallenden Borverbindung Aufschluss über deren Natur zu erhalten (Versuch 52). Beim Erhitzen des abgetrennten, mit Äther gewaschenen und getrockneten Bodenkörpers im Vakuum wurde Diäthylsulfat, und zwar auf 2 Mol eingesetztes $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ etwa 1 Mol $\text{Ät}_2\text{SO}_4$, als Destillat erhalten. Dagegen trat keine flüchtige Borverbindung auf. Demnach ^{†)} musste in der zersetzten Verbindung auf ein Boratom eine Äthylgruppe treffen, und es sollte ihr bei Berücksichtigung der Wertigkeiten angenähert die Formel $(\text{ÄtOBSO}_4)_x$ zukommen.

^{†)} Eine als Reaktionsprodukt in Betracht zu ziehende Verbindung der allgemeinen Formel $\text{BO}_p(\text{SO}_4)_q\text{R}_2(p+q)-3$ ($1,5 < p+q \leq 4$) muss thermisch zerfallen nach der Gleichung



oder bei $p > \frac{3}{2}$ nach



Im vorliegenden Fall (keine flüchtige Borverbindung) geht die Zersetzung offenbar nach der erstgenannten Gleichung vor sich und aus $p+q-\frac{3}{2} = \frac{1}{2}$ (auf 1 Mol $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ entsteht $\frac{1}{2}$ Mol $\text{Ät}_2\text{SO}_4$) ergibt sich die Indexzahl von R im Reaktionsprodukt zu $2(p+q)-3 = 1$.

Entstanden war sie nach der Reaktionsgleichung



Die Gleichung lässt sich in zwei Teilschritte zerlegen: Die Substitution des Chlors durch den Sulfatrest des Silbersulfats:



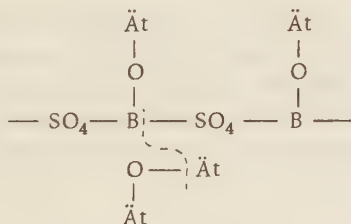
und eine nachfolgende Ätherspaltung:



wie sie ganz analog von der Zersetzung des Diäthyläther-bortrichlorids bekannt ist:



Die gegebene Darstellung ist insofern noch ungenau, als bei der Zersetzung nicht genau 1 Mol Diäthylsulfat, sondern 1,07 Mol je eingesetzte 2 Mol Diäthyläther-bortrichlorid entstanden waren. Das Verhältnis erhöht sich noch, wenn man berücksichtigt, dass die Molmenge des zersetzten Reaktionsproduktes wegen des, wenn auch nur geringen Anteils im Löslichen, nicht mehr ganz der eingesetzten Molmenge $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ entspricht. Diesem Sachverhalt wird durch eine detailliertere Betrachtung Rechnung getragen: Wird das hochmolekulare Äthoxyborsulfat $(\text{ÄtOBSO}_4)_x$ durch den Angriff des Äthers im Reaktionsverlauf an einigen Stellen abgebaut, so entstehen Kettenbruchstücke, in denen wegen der Absättigung der Enden mit Äthoxy- und Äthylsulfatgruppen



das Verhältnis $\text{Ät} : \text{B}$ etwas über den idealen Wert 1 hinausgeht:

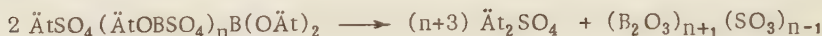


oder

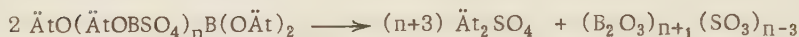


wobei $\bar{n} = \frac{x}{y} - 1$.

Ihre thermische Zersetzung liefert nach



und



in Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis je 2 Grammatom Bor etwas mehr als 1, nämlich $(n+3)/(n+1)$ Mol Diäthylsulfat, abhängig von der Kettenlänge.

Bei kleinen Werten von n (jedenfalls wenn das Verhältnis $\text{Ät} : \text{SO}_4 > 2$) entsteht neben dem Diäthylsulfat durch Disproportionierung des verbleibenden Äthoxyboroxyds auch Borsäuretriäthylester, etwa für $n = 1$ in $\text{ÄtO}(\text{ÄtOBSO}_4)_n\text{B}(\text{OÄt})_2^+$ nach



eine thermische Zersetzung, wie sie tatsächlich beim ätherlöslichen Teil des Reaktionsproduktes beobachtet wurde. Auch das durch die Analyse ermittelte Verhältnis $\text{B} : \text{SO}_4 = 2 : 1$ stimmt mit dem Vorliegen von Diäthoxybor-sulfat $[(\text{ÄtO})_2\text{B}]_2\text{SO}_4$ in der Ätherlösung überein. Solchermassen ordnet sich der ätherlösliche Anteil des Reaktionsproduktes als die niedermolekularen Glieder der Abbaureihe zwanglos in das Reaktionsschema ein.

Auch eine Analyse des ätherunlöslichen Reaktionsproduktes durch Hydrolyse im Bodenkörper wurde unternommen (Versuch 53). Sie ergab unter Berücksichtigung des aus dem überschüssigen Ag_2SO_4 stammenden Sulfats ein Verhältnis $\text{B} : \text{SO}_4 = 1 : 0,96$. Dieser Wert passt auf die oben (S. 49) angenommene Formel $(\text{ÄtO}, \text{ÄtSO}_4)(\text{ÄtOBSO}_4)_n\text{B}(\text{OÄt})_2$ und erlaubt eine Abschätzung der mittleren Kettengliederzahl

$$\frac{1}{n+1} = \frac{0,96}{1 - 0,96} + 1 = 25.$$

Zusammenfassend ergibt sich für die Reaktion im wesentlichen folgender Verlauf: $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ setzt sich bei 20° mit Ag_2SO_4 in ätherischer Suspension quan-

+) entsprechend $p = 2$ und $q = \frac{1}{2}$ in der zweiten Gleichung von Fussnote S.48.

titativ um. Das primäre Substitutionsprodukt ist unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig, es unterliegt einer Ätherspaltung. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist ätherunlöslich. Es hat die Zusammensetzung eines Äthoxybor-sulfats ÄtOBSO_4 . Ein gegenüber dem theoretischen Wert etwas höherer Gehalt an Äthylgruppen lässt das Vorliegen von $-\overset{|}{\text{B}}-\text{SO}_4$ -Ketten mit im Mittel 25 Boratomen annehmen. Beim Erhitzen auf über 40° zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung von Diäthylsulfat.

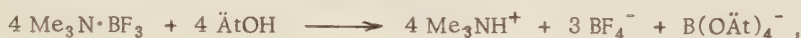
Oberflächlich betrachtet ergibt sich für das Verhalten des O-Dialkyl-boroxans hier das gleiche Bild wie für das des N-Trialkyl-borazans. In beiden Fällen wird durch Einwirken von Silbersulfat auf die Chlorverbindung ein sulfatsubstituiertes Derivat erhalten, das beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$ bzw. $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$ zerfällt. Doch ist die Zerfallsreaktion in den beiden Fällen verschieden geartet, wie ja auch $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$ und $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$ nur summenformelmässig, nicht aber ihrem Aufbau nach analoge Verbindungen sind.

C. Beschreibung der Versuche

I. Reaktionen des Trifluor-borazans $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$

Versuch 1: Äthanolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$, Verfolgung durch Leitfähigkeitsmessung.

Die Lösungen der unzersetzten Trihalogen-trialkyl-borazane in absolutem Äthanol leiten den elektrischen Strom nicht. Bei der Alkoholyse der Verbindungen, z.B. von Trifluor-trimethyl-borazan nach



entstehen Ionen, so dass sich eine einsetzende Alkoholyse leicht am Leitfähigkeitsanstieg erkennen lässt.

Anordnung: Das Messgefäß war mit Thermometer, Magnetrührer und einem Paar Platinelektroden in fixiertem Abstand ausgerüstet. Es tauchte in ein Wasserbad von Raumtemperatur.

Durchführung: Im Messgefäß wurden 40 ml absolutes Äthanol vorgelegt, 180 mg $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ unter Rühren eingeworfen und der Widerstand der Anordnung von diesem Zeitpunkt an alle 30 Sekunden am angeschlossenen Messgerät direkt abgelesen. Das Borazan hatte sich in der ersten halben Minute gelöst.

Temperatur	Zeit [min]	Widerstand [$10^3 \Omega$]
konstant 22°	0	200
	0,5	120
	1	80
	1,5	59
	2	46
	2,5	40
	3	36
	3,5	31
	4	29
	4,5	26
	5	24
	5,5	22
	6	20
	6,5	18
	7	17,5
	7,5	16,5
	8	15,8
	8,5	15,0
	9	14,6

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ wird durch Äthanol schon bei Zimmertemperatur langsam sovolyisiert.

Versuch 2: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit BCl_3 im Überschuss.
Der Versuch sollte zeigen, ob zwischen dem Fluor-borazan und Bor-trichlorid Halogenaustausch stattfindet.

Durchführung: BCl_3 wurde in trockenes Benzol eingeleitet und der Gehalt der Lösung in einer entnommenen Probe durch Hydrolyse und Titration des gebildeten HCl bestimmt.

Probe	2 ml
Verbrauch 0,1n NaOH ($f = 0,9805$)	9,80 ml
Gehalt	0,160m BCl_3

In einem 500 ml Kolben wurden 2,50 g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ in 200 ml trockenem Benzol gelöst und mit 150 ml der 0,16m benzolischen BCl_3 -Lösung versetzt, entsprechend einem Molverhältnis 1 : 1,22. Der Ansatz blieb 3 Tage lang verschlossen bei Raumtemperatur stehen. Danach wurde das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der farblose, kristalline Rückstand wurde mit kaltem Wasser aus dem Kolben gespült, gewaschen, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

Die Substanz war praktisch fluoridfrei und schmolz bei 228-230°.

Auswaage 3,34 g (berechnet für $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ 3,47 g)

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol war ihr Schmelzpunkt auf 242° gestiegen; Mischschmelzpunkt mit $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ 242-243°.

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ setzt sich mit überschüssigem BCl_3 in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur zu $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ um.

Versuch 3: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ mit BCl_3
im Molverhältnis 3 : 1.

Durchführung: In einem 1-Ltr.-Kolben wurden 4,58 g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ in 450 ml trockenem Benzol gelöst und mit 75 ml der 0,16molaren BCl_3 -Lösung wie im vorstehenden Versuch umgesetzt. Die Mengen entsprachen genau dem Molverhältnis 3 : 1. Die Reaktionslösung wurde durch eine geschlossene Fritte in einen zweiten Kolben filtriert, das Benzol daraus bei vermindertem Druck abdestilliert und der farblose, kristalline Rückstand in Methanol ohne zu erwärmen gelöst. Durch Kühlen der Lösung auf -20° wurde eine Fällung erhalten, die abgetrennt und im Exsiccator getrocknet wurde (Fraktion I). Beim Kühlen der Restlösung auf -80° fiel eine weitere, grössere Kristallfraktion (II) an.

Beide Fraktionen enthielten neben NMe_3 und B sowohl Cl wie F. Die Substanzen waren nadelig kristallin, lösten sich nur sehr schlecht in Wasser und gaben mit AgNO_3 -Lösung erst beim Erwärmen die Chloridreaktion.

In beiden Fraktionen wurde der Chloridgehalt bestimmt. Die Proben wurden zu diesem Zweck aufgeschlossen ⁺) und die Aufschlusslösungen nach VOLHARD titriert.

	Fraktion I	Fraktion II
Smp.	133-134 ⁰	132-133 ⁰
Einwaage	389,2 mg	401,6 mg
Zugabe 0,1n AgNO_3	30,00 ml	30,00 ml
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	3,25 ml	2,12 ml
entsprechend	2,675 mMol Cl	2,788 mMol Cl
das sind	24,37 %	24,61 %

Berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_2\text{Cl}$ (Molekulargewicht 143,39) 24,73% Cl.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit BCl_3 im Molverhältnis 3 : 1 in Benzol bei Raumtemperatur wird ein bei fraktionierter Kristallisation aus Methanol einheitliches Reaktionsprodukt vom Smp. 132-134⁰ erhalten, dessen Chlorgehalt einem $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_2\text{Cl}$ entspricht.

Versuch 4: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlCl_3 im Überschuss.
Der Versuch sollte zeigen, ob auch mit AlCl_3 eine Umhalogenierung des Fluor-borazans eintritt.

Durchführung: In einem 50 ml-Kölbchen mit Rückflusskühler und aufgesetztem Calciumchloridrohr wurden 1,00 g $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ und 1,50 g feinkristallines, wasserfreies AlCl_3 in 25 ml trockenem Benzol 6 Std. lang zum Rückfluss erhitzt. Die Mengen entsprachen einem Molverhältnis 1 : 1,43. Die Reaktionslösung wurde durch eine geschlossene Fritte filtriert und der Rückstand mit 50 ml warmem Benzol ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Benzol abdestilliert.

⁺) Hier wie auch im folgenden, wenn nicht anders vermerkt, wurden die Borazane zur Analyse wie folgt aufgeschlossen: Die Analysesubstanz wurde in eine kleine PARR-Bombe aus Rein-Nickel zwischen zwei Lagen von Natriumperoxyd gebracht, dazu 2-3 Tropfen Äthylenglykol. Die Bombe wurde verschraubt und der Aufschluss mit einer kleinen Flamme gezündet. Nach dem Abkühlen wurde das Aufschlussgut in dest. Wasser gelöst, die Lösung kurz aufgekocht, abgekühlt, mit HNO_3 vorsichtig angesäuert und filtriert.

Der Destillationsrückstand bestand aus einem farblosen Kristallisat; es wurde mit Wasser und verdünnter HNO_3 gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Das Reaktionsprodukt gab keine Fluorid-, dagegen eine positive Chloridreaktion, im übrigen enthielt es NMe_3 und B. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurde es in Form farbloser, langer Nadeln erhalten, welche die charakteristischen Eigenschaften des $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ aufwiesen; Smp. 240° .

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ setzt sich mit überschüssigem AlCl_3 in siedendem Benzol zu $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ um.

Versuch 5: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlJ_3 im Überschuss.
Der Versuch sollte zeigen, ob sich in Übertragung der vorstehenden Umsetzung aus dem Fluor-borazan und Aluminiumjodid das Trijod-trimethyl-borazan darstellen lässt.

a) Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$

Die Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlJ_3 wurde in einer Reihe von Ansätzen durchgeführt. Im folgenden ist ein charakteristischer Ansatz beschrieben, der die Erfahrungen der Versuchsreihe berücksichtigt.

Durchführung: AlJ_3 wurde im Vakuum in einen gewogenen 250ml-Kolben ein-sublimiert; es war fast farblos. Seine Menge wurde durch Zurückwiegen des Kolbens zu 48,30 g bestimmt. 12,60 g $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ und 100 ml trockenes Benzol wurden hinzugefügt. Die Mengen entsprachen einem Molverhältnis Borazan : Aluminiumjodid = 1 : 1,2. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler mit Quecksilberschluss versehen, die Anordnung mit trockenem Stickstoff gespült und die Reaktionsmischung 1,5 Std. zum Sieden erhitzt. Diese war danach rotbraun gefärbt und wurde nach dem Abkühlen zur Entfernung von elementarem Jod mit einigen Tropfen Quecksilber geschüttelt. Darauf wurde das Benzol abdestilliert, zuletzt im Vakuum. Der aus hellbraunen Krusten bestehende Rückstand wurde vorsichtig mit Eiswasser versetzt, verrieben und abgenutscht. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator verblieb ein schwach beige-farbenes Pulver.

Es wurde mit heissem Benzol behandelt und die Lösung vom Unlöslichen heiss abgetrennt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus der Lösung in kurzen, derben, farblosen Nadeln; Smp. 218° . Es enthielt NMe_3 , B und J, war aber fluoridfrei. Auswaage 7,10 g.

Der unlösliche Anteil wurde nochmals mit heissem Benzol extrahiert, der Auszug mit der Mutterlauge vereinigt und eingeeengt. Auf diese Weise wurden weitere 2,62 g des Reaktionsproduktes erhalten; Smp. $209-210^\circ$.

Gesamtausbeute 9,72 g;

das sind rund 22% der bei einer quantitativen Umsetzung des Trifluor- zu Trijod-trimethyl-borazan zu erwartenden Menge.

Die Verbindung ist ausser in Benzol in Methanol, Äthanol und Tetrahydrofuran löslich, in Äther nur schwer, nicht in Wasser.

Zweimal aus Benzol umkristallisiert lag ihr Smp. bei 221,5° unter Zersetzung.

Im Vakuum liess sie sich mit freier Flamme rückstandsfrei sublimieren. Das Sublimat, kleine, glitzernde Kristalle, wies einen unveränderten Schmelzpunkt auf.

b) Alkoholyse und Analyse von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$

Jodbestimmung: Zunächst wurde die Substanz in der PARR-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen und das Jod titrimetrisch (1) oder gravimetrisch (2) bestimmt. Dazu wurde die Aufschlusslösung

- (1) mit Essigsäure angesäuert, mit überschüssigem Bromwasser versetzt, nach 10 Minuten der Bromüberschuss mit Ameisensäure zerstört, KJ und H_2SO_4 zugegeben und das entstandene J_2 mit 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert;
- (2) mit H_2SO_4 angesäuert, mit wenig Stärkelösung versetzt und mit H_2SO_3 genau auf Entfärbung titriert, HNO_3 zugesetzt und das Jodid mit AgNO_3 gefällt.

Beide Methoden lieferten streuende und wie Vergleichsanalysen mit KJ zeigten, stets zu niedere Werte.

Nachdem Vorproben erwiesen hatten, dass sich die Substanz durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge zersetzen lässt, wurde zur Jodbestimmung folgender Weg beschritten: In einem 50 ml Kölbchen wurden 200 mg krustenfreies Na in 10 ml Äthanol aufgelöst. Die Lösung wurde mit 2 ml Wasser versetzt und dann die Analysesubstanz eingebracht. Nach Aufsetzen des Rückflusskühlers wurde der Ansatz 1,5 Std. gekocht. Die Substanz löste sich erst nach und nach auf, aus dem Rückflusskühler entwich NMe_3 .

Die Lösung wurde sodann herausgespült, neutralisiert, mit HNO_3 versetzt und das Jodid mit AgNO_3 gefällt.

Einwaage Substanz	217,0 mg	187,6 mg
Auswaage AgJ	338,2 mg	293,1 mg
Jodgehalt	84,24 ‰	84,44 ‰

Berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ 84,48 ‰ J.

Aminbestimmung: Zur Aminbestimmung wurde die Analysensubstanz mit ca. 1 ml konz. H_2SO_4 durch gelindes Erwärmen zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wurde in Wasser aufgenommen und in einen Destillationskolben gespült. Mit NaOH wurde das Trimethylamin in Freiheit gesetzt und in HCl eindestilliert.

Einwaage Substanz	458,2 mg	445,6 mg
0,1n HCl vorgelegt (f = 1,0560)	25,00 ml	25,00 ml
0,1n NaOH verbraucht (f = 0,9805)	16,65 ml	17,22 ml
Stickstoffgehalt	3,08 ‰	2,99 ‰
Berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$	3,11 ‰ N.	

Molekulargewichtsbestimmung: Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Substanz wurde zunächst kryoskopisch in Benzol durchzuführen versucht, doch erwies sich ihre Löslichkeit dazu als zu gering.

Auch in siedendem Äther war die Substanz zu schlecht löslich, so dass die Molekulargewichtsbestimmung ebullioskopisch in Benzol vorgenommen wurde.

Thiophenfreies absolutes Benzol eingewogen: 15,55 g				
	Substanz- einwaagen	gelöste Gesamtmenge	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
I	283,0 mg	283,0 mg	0,098°	477,2
II	320,2 mg	603,2 mg	0,218°	457,3
III	210,0 mg	813,2 mg	0,300°	448,0
Mittelwert				461
Molekulargewicht berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$				450,66

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ setzt sich mit AlJ_3 in siedendem Benzol zum Trijod-trimethyl-borazan, $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ um. Durch Kochen in alkoholischer Natronlauge wird dieses (im Gegensatz zur Chlor- und Bromverbindung) quantitativ solvolysiert.

Versuch 6: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit HCl
als Beispiel der Einwirkung einer Protonsäure auf das Fluor-borazan
im Vergleich zu dessen Reaktion mit den LEWIS-Säuren BCl_3 und AlCl_3 .

Durchführung: In einem 100ml-Kölbchen wurde die benzolische Lösung von 1 g $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit 40 ml einer gesättigten Lösung von HCl in Benzol versetzt und über Nacht verschlossen aufbewahrt. In einer daraus entnommenen Probe wurde das Benzol und alle flüchtigen Anteile abgesaugt. In den zurückbleibenden farblosen Kristallen war kein Chlorid nachzuweisen; sie bestanden aus unverändertem $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$.

Die Reaktionslösung wurde sodann bei aufgesetztem Rückflusskühler 8 Std. auf dem Wasserbad zum schwachen Sieden erhitzt. Dabei setzte sich an der Kolbenwand allmählich ein farbloser, flockiger Niederschlag ab. Er wurde abgesaugt, mit heissem Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das erhaltene farblose Pulver war in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung enthielt NMe_3 sowie Cl^- - und BF_4^- -Ionen. Das abfiltrierte Benzol hinterliess beim Destillieren nur eine geringfügige Menge nichtflüchtiger Substanz, die nicht identifiziert wurde.

Ergebnis: Mit HCl tritt keine Substitution am Fluor-borazan ein. Bei Raumtemperatur wirkt HCl überhaupt nicht auf $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ ein, in siedendem Benzol unter Zersetzung und Bildung von Trimethylammoniumchlorid und -fluoborat.

II. Reaktionen des Pyridin-bortrifluorids $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$

Versuch 7: Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ mit AlCl_3 .

Der Versuch sollte die Übertragbarkeit der beim Trifluor-trimethylborazan gefundenen Umhalogenierung auf andere Fluor-borazane erweisen.

Zur Darstellung des Pyridin-bortrifluorids wurde in eine 50proz. ätherische Lösung von Äther-bortrifluorid eine ebenfalls 50proz. ätherische Pyridinlösung in geringem Überschuss unter Eiskühlung eingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser versetzt, der Äther abgezogen und das farblose, in feinen Nadeln kristallisierte Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 und NaOH getrocknet *).

Das so gewonnene $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ wies einen Schmelzpunkt 47,5-48,5° auf (Literatur⁵⁷⁾: 45°). Es ist löslich in Benzol, nicht bzw. nur schwer löslich in Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

*) Beim versuchsweisen Trocknen über konz. H_2SO_4 verschmierten die Kristalle allmählich.

⁵⁷⁾ P. A. van der Meulen und H. A. Heller, J. chem. Soc. (London) 54, 4404 (1932).

a) Umsetzung in siedendem Benzol

Durchführung: Je 1 g $C_5H_5N \cdot BF_3$ und $AlCl_3$ wurden in ein 50ml-Kölbchen gegeben, mit 20 ml trockenem Benzol übergossen und die Reaktionsmischung auf dem Wasserbad bei aufgesetztem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei entstand eine leichtflüchtige Substanz, die aus dem Rückflusskühler entwich, an der Luft Nebel bildete und in Wasser absorbiert als BF_3 identifiziert wurde. Die Lösung hatte sich orangebraun gefärbt und war von einer gallertigen Masse durchsetzt.

b) Umsetzung bei 25°

Durchführung: In einem 250ml-Kolben wurden 5,00 g $C_5H_5N \cdot BF_3$ in 100 ml trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst und im Eisbad unter Rühren mit 5,00 g feinkristallinem $AlCl_3$ versetzt. Die Mengen entsprechen einem 10proz. Überschuss an $AlCl_3$ über das Molverhältnis 1 : 1 hinaus. Die Kühlung wurde entfernt und der Ansatz bei Zimmertemperatur, später in einem Wasserbad von 25° 10 Std. lang gerührt. Danach gab eine nach Absetzen des Bodenkörpers entnommene Probe der benzolischen Lösung keine Fluoridreaktion mehr. Die Lösung war gelb gefärbt; sie wurde durch eine geschlossene Fritte in ein Kölbchen filtriert und das Benzol abgesaugt. Es hinterblieb ein farbloser, fester Rückstand. Er wurde mit Petroläther herausgespült, gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Auswaage 5,88 g (berechnet für $C_5H_5N \cdot BCl_3$ 6,68 g).

Er war wasserunlöslich, löslich in Benzol, Aceton und Äther, unlöslich in Petroläther. In heissem Wasser hydrolysierte die Substanz langsam. Sie enthielt NC_5H_5 , B und Cl. Aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisierte sie in farblosen, dünnen Nadeln vom Smp. 112,5-113,5°; Mischschmelzpunkt mit einer aus BCl_3 und Pyridin hergestellten Probe $C_5H_5N \cdot BCl_3$ ⁵⁸⁾: 112,5-114°.

Ergebnis: $AlCl_3$ reagiert mit $C_5H_5N \cdot BF_3$ in siedendem Benzol unter Zerstörung des Borazans und Freisetzen von BF_3 . Bei 25° findet dagegen wie beim $Me_3N \cdot BF_3$ Halogenaustausch statt, es entsteht $C_5H_5N \cdot BCl_3$.

Versuch 8: Umsetzung von $C_5H_5N \cdot BF_3$ mit AlJ_3 .

Der Versuch sollte über die Jodierung des $C_5H_5N \cdot BF_3$ gegebenenfalls zum entsprechenden Jod-borazan führen.

Durchführung: Aluminiumjodid wurde in den zur Umsetzung vorgesehenen Kolben im Vakuum einsublimiert und zu 8,44 g ausgewogen. Es wurde in 10 ml trockenem Benzol suspendiert und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 3,00 g

⁵⁸⁾ H. J. S. King, erwähnt von W. Gerrard und M. F. Lappert, J. chem. Soc.

Pyridin-bortrifluorid in 30 ml Benzol versetzt. Die Mengen entsprechen einem 4proz. Überschuss an AlI_3 über das Molverhältnis 1 : 1 hinaus. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur war die benzolische Lösung fluoridfrei. Sie war durch elementares Jod rot gefärbt; mit einigen Tropfen Quecksilber geschüttelt entfärbte sie sich. Sie wurde vom Quecksilber, dem gebildeten Quecksilberjodid und dem schmierigen Bodenkörper durch eine geschlossene Fritte abfiltriert. Auf Abziehen des Benzols bei 20° im Vakuum verblieb ein leicht gelbbraun gefärbtes Öl, das auch bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank nicht kristallisierte. Erst beim Unterkühlen auf Trockeneis an einer Stelle kristallisierte es zu einem beigefarbenen Kuchen durch.

Das Produkt enthielt Pyridin, B und J. Es rauchte an der Luft und war unlöslich in kaltem Wasser; von warmem Wasser wurde es hydrolysiert. Das Reaktionsprodukt wurde in 30° warmem Schwefelkohlenstoff gelöst. Auf Einengen der Lösung in der Kälte fiel es in Form gelblicher Nadeln wieder aus.

Auswaage 5,96 g (berechnet für $C_5H_5N \cdot BJ_3$ 9,75 g)

Die Kristalle verfärben sich auch im geschlossenen Gefäß mit der Zeit nach braunviolett. Sie lösen sich in Benzol, Aceton, Tetrahydrofuran, Schwefelkohlenstoff, schlecht in kaltem Methanol, nicht in kaltem Wasser. Von heissem Methanol werden sie solvolysiert.

Jodbestimmung: Zur Analyse wurde eine Probe der Substanz erneut aus CS_2 umkristallisiert. Die Kristalle waren farblos, sie wurden im Vakuum getrocknet. Die Einwaagen wurden in je 10 ml Methanol 30 Minuten bei 40° solvolysiert. Die Lösungen wurden mit Wasser verdünnt und das Jodid darin nach VOLHARD titriert.

Einwaagen	314,1 mg	282,6 mg
Zugabe 0,1n $AgNO_3$	30,00 ml	30,00 ml
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	9,95 ml	12,03 ml
Jodgehalt	81,01 %	80,70 %

Berechnet für $C_5H_5N \cdot BJ_3$ 80,89 % J.

Ergebnis: $C_5H_5N \cdot BF_3$ setzt sich in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur mit AlI_3 zu $C_5H_5N \cdot BJ_3$ um.

III. Reaktionen des Benzotrifluorids $C_6H_5 \cdot CF_3$

Versuch 9: Umsetzung von $C_6H_5 \cdot CF_3$ mit $AlCl_3$ bei 110° .

Der Versuch sollte zeigen, ob die bei den Fluor-borazanen gefundene Umhalogenierung mit Aluminiumhalogeniden sich auch auf isostere Kohlenstoffverbindungen übertragen lässt.

Durchführung: In einem Kölbchen wurden 14,6 g (= 100 mMol) Benzotrifluorid mit 13,5 g (= 101 mMol) feinkristallinem, wasserfreien Aluminiumchlorid 3 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluss auf 110° erhitzt. Das Reaktionsgemisch war dabei zu einer dunkelbraunen, krümeligen Masse geworden. Sie wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde getrocknet und fraktioniert destilliert. Nach der Ätherfraktion gingen im Vakuum nur einige Tropfen einer höhersiedenden farblosen Flüssigkeit über. Die qualitative Analyse ergab darin die Abwesenheit von Fluor und die Anwesenheit von Chlor.

$$n_D^{25} \quad 1,5536.$$

Der Destillationsrückstand war harzig und schwarz.

Ergebnis: Äquimolare Mengen Benzotrifluorid und $AlCl_3$ setzen sich bei 110° um. Dabei tritt zwar offenbar Halogenaustausch ein, der grösste Teil des Reaktionsproduktes fällt jedoch in Form höhermolekularer, nicht identifizierter Verbindungen an.

Versuch 10: Umsetzung von $C_6H_5 \cdot CF_3$ mit $AlCl_3$ in Petroläther;

Wiederholung des vorstehenden Versuchs unter milderen Bedingungen.

Durchführung: Benzotrifluorid und Aluminiumchlorid in den gleichen Mengen wie in Versuch 9 wurden in 60 ml trockenem Petroläther (Sdp. $35-45^\circ$) gelöst bzw. aufgeschlämmt. Der Ansatz wurde 2 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Eine danach entnommene Probe der Reaktionslösung gab immer noch eine positive Fluoridreaktion, desgleichen nach längerem Erwärmen des Ansatzes zum Sieden.

Nach Zugabe eines höhersiedenden Petroläthers (Sdp. $80-90^\circ$) wurde der niedrigsiedende abdestilliert bis die Siedetemperatur 80° erreichte und der Ansatz einen weiteren Tag am Sieden gehalten. Die Reaktionslösung war danach fluoridfrei. Sie wurde vom dunklen, voluminösen Bodenkörper abfiltriert und fraktioniert destilliert. Ausser dem Petroläther wurde wiederum nur eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Sie gab eine positive Chloridreaktion.

$$n_D^{21,5} \quad 1,5523.$$

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 95° lieferte sie farblose, schuppige Kristalle, die als Benzoesäure identifiziert wurden. Nach Literaturangaben wird unter den angewandten Bedingungen Benzotrifluorid noch nicht hydrolysiert, wohl aber Benzotrichlorid.

Ergebnis: Äquimolare Mengen Benzotrifluorid und AlCl_3 reagieren bei etwa 40° in Petroläther nicht oder doch nur sehr langsam miteinander. Bei 80° erfolgt eine Umsetzung, doch wird auch aus diesem verdünnten Ansatz Benzotrichlorid nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten.

Versuch 11: Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CF}_3$ mit unterschüssigem AlCl_3 .

Durch den Unterschuss an AlCl_3 sollen durch nicht umgesetztes AlCl_3 katalysierte, die Ausbeute an Benzotrichlorid schmälernde Sekundärreaktionen unterdrückt werden.

Durchführung: In 20 ml Benzotrifluorid wurden 3,0 g feinkristallines, wasserfreies AlCl_3 unter Rühren eingetragen und der Ansatz unter weiterem Rühren eineinhalb Stunden auf 70° erwärmt. Das Aluminiumchlorid blieb ungelöst und färbte sich bald dunkel. Zuletzt war der Bodenkörper schwarzbraun und krümelig, die überstehende Flüssigkeit gelb. Der Bodenkörper wurde in einer geschlossenen Fritte abgesaugt, mehrmals mit trockenem Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei hellte sich seine Farbe nach grau auf und er wurde pulvrig. Durch kurzes Erhitzen wurde eine Probe vollends weiss. Die qualitative Analyse identifizierte die Substanz als AlF_3 , sie war insbesondere chloridfrei.

Aus dem Filtrat wurde zunächst das überschüssige Benzotrifluorid bei Normaldruck abdestilliert, es ging zwischen 98 und 105° über. Zurück blieben 4,4 g einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit. (Die bei Umhalogenierung des Benzotrifluorids zu erwartende Ausbeute an Benzotrichlorid beträgt, bezogen auf das eingesetzte AlCl_3 , 4,4 g.) Die Flüssigkeit wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 10 mm Druck ging nach einem fluoridhaltigen Vorlauf bis 85° die Hauptmenge zwischen 86 und 90° farblos über. Im Kolben hinterblieb ein geringer schwarzer, nicht mehr destillierbarer Rest.

Das Destillat wurde abermals in zwei Fraktionen zerlegt und in beiden der Brechungsindex bestimmt. Die Umrechnung der gemessenen Werte auf die Temperatur $19,2^{\circ}$ mit Hilfe der Näherungsformel $\Delta n = -0,0005 \cdot \Delta T$ erlaubt den Vergleich mit einem Literaturwert für Benzotrichlorid:

+) Die Mittelwertbildung aus zehn in der Literatur angeführten Werten für verschiedene Benzolderivate ergibt einen Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex n_D von $-0,00048 \pm 0,00006 \text{ Grad}^{-1}$.

Fraktion I	n_D^{25}	1,5552	$n_D^{19,2}$	1,5581
Fraktion II	n_D^{25}	1,5557	$n_D^{19,2}$	1,5586
Benzotrichlorid			$n_D^{19,2}$	1,5584 ⁵⁹⁾

In beiden Fraktionen war die Chloridprobe positiv, die Fluoridprobe negativ. Auch der festgestellte Siedepunkt 220° stimmte mit dem in der Literatur für Benzotrichlorid zu $220,7^\circ$ angegebenen überein.

Ergebnis: $AlCl_3$ und überschüssiges $C_6H_5 \cdot CF_3$ setzen sich bei 70° unter quantitativem Halogenaustausch zu AlF_3 und $C_6H_5 \cdot CCl_3$ um.

IV. Reaktionen des Trichlor-borazans $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ und Tribrom-borazans $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$

Versuch 12: Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ mit C_2H_5ONa .

Der Versuch sollte zeigen, ob durch die Einwirkung des Äthylats eine Substitution des Chlors im Trichlor-trimethyl-borazan eintritt.

Durchführung: 2,0 g Trichlor-trimethyl-borazan wurden in 50 ml einer etwa 0,5molaren äthanolischen Natriumäthylat-Lösung gelöst und die Lösung eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Äthanols verblieb ein leicht grau gefärbter Rückstand. In Wasser war er nur zum Teil löslich. Der wasserunlösliche Anteil wurde aus dem Kölbchen gespült, gesammelt, getrocknet und ausgewogen.

Auswaage 1,9 g; Smp. 242° .

Ergebnis: Mit Natriumäthylat in siedendem Äthanol erfolgt keine Substitution des Chlors im $Me_3N \cdot BCl_3$.

Versuch 13: Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ mit C_2H_5ONa

zur Prüfung der Substituierbarkeit des Broms im Tribrom-trimethyl-borazan durch Äthylat.

Durchführung: In 150 ml einer etwa 0,5m äthanolischen Natriumäthylat-Lösung wurden 4,0 g (13 mMol) $Me_3N \cdot BBr_3$ eingetragen. Die Lösung wurde 90 Min. am Rückflusskühler gekocht. Danach wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit kaltem Wasser digeriert. Alles Waschwasser wurde gesammelt und auf 250 ml aufgefüllt. Eine 50 ml Probe daraus wurde nach VOLHARD titriert.

⁵⁹⁾ A. Cotton und H. Mouton, Ann.Chim.Phys. (8) 28, 214 (1913).

Verbrauch 0,1n AgNO_3 : 3,50 ml.

Danach waren von dem als $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ eingesetzten Brom im Reaktionsprodukt 1,75 mmol, das sind 4,5% in wasserlöslicher Form vorhanden. 3,5g des Tri-brom-trimethyl-borazans wurden aus dem Rückstand unverändert zurückgewonnen.

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ wird von Natriumäthylat auch in siedender äthanolischer Lösung nur sehr langsam angegriffen.

Versuch 14: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit CH_3MgBr .

Der Versuch sollte zeigen, ob sich das Chlor-borazan mit einer GRIGNARD-Verbindung alkylieren lässt.

Durchführung: Aus 5,2g Methylbromid und 1,5g Magnesiumspänen wurde in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran ein GRIGNARD-Reagens hergestellt. In einem mit Stickstoff gespülten 250ml-Kolben war eine Lösung von 1,7g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ in 40 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Die GRIGNARD-Lösung wurde unter Rühren zugetropft. Die Mengen entsprechen einem grossen Überschuss an CH_3MgBr (Molverhältnis 1 : 5,7). Das Reaktionsgemisch wurde 2,5 Std. am Rückflusskühler gekocht. Es war dann leicht gelb gefärbt und trüb. Nach dem Abkühlen wurde es durch eine geschlossene Fritte filtriert. Auf Einengen des Filtrats fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt, nach der Vakuumsublimation einen Smp. $235-236^\circ$ und nach dem Umkristallisieren aus Äthanol einen Smp. 242° aufwies. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsborazan ebenfalls 242° .

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ wird durch CH_3MgBr auch in siedendem Tetrahydrofuran nicht methyliert.

Versuch 15: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$.

Der Versuch sollte zeigen, ob sich das Chlorborazan durch die Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ phenylieren lässt.

Durchführung: 1,7g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ wurden in absolutem Tetrahydrofuran gelöst und in eine ätherische Lösung von 2,5g Phenyllithium eingetropft. Die Mengen entsprechen einem Molverhältnis 1 : 3,1. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Std. am Rückflusskühler gekocht. Eine Reaktion war nicht zu beobachten. Die Lösung wurde filtriert, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgewaschen. Die zurückbleibende Substanz wog 1,6g und zeigte einen Smp. 230° . Smp. nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 244° .

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ reagiert nicht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$.

Versuch 16: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit CH_2N_2 .

Der Versuch sollte zeigen, ob die B-Cl-Bindung des Borazans mit Diazomethan zu reagieren vermag.

Durchführung: 0,5 g $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ (= 2,8 mMol) wurden in Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung mit Äther versetzt. Die entstandene feinteilige Suspension wurde mit einer aus 1,0 g (= 10 mMol) Nitrosomethylharnstoff hergestellten, über KOH getrockneten, ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt. Eine Reaktion war nicht zu erkennen, insbesondere trat keine Stickstoffentwicklung ein. Der Ansatz wurde 4 Tage lang im Kühlschrank unter gelegentlichem Umschütteln aufbewahrt. Die Lösung war danach unverändert gelb. Sie wurde filtriert. Der Filtrationsrückstand war bis auf einen sehr kleinen Rest in Äthanol löslich. Aus der Lösung wurden beim Einengen Kristalle vom Smp. 242-243° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit der Ausgangsverbindung war der nämliche.

Der alkoholunlösliche Rest war amorph, auch in anderen organischen Lösungsmitteln nicht löslich und schmolz nicht bis 250°.

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ reagiert nicht mit Diazomethan. Die Zersetzung des Diazomethans unter Polymethylenbildung wird durch das Borazan - im Gegensatz zum freien BCl_3 - nicht augenscheinlich katalysiert (vgl. dagegen Versuch 32).

Versuch 17: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit SbCl_5 .

Der Versuch sollte das Verhalten des Borazans gegenüber einer starken, als Akzeptor für polar gebundenes Chlor fungierenden LEWIS-Säure aufzeigen.

Durchführung: 1,00 g feingepulvertes $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ wurden mit 5 ml SbCl_5 übergossen und unter Rühren 2,5 Std. auf 90° erhitzt. Beim Erwärmen ging ein Teil des Borazans in Lösung, Anzeichen für eine Reaktion waren nicht zu beobachten. Das SbCl_5 wurde im Vakuum aus einem Bad von 35° abdestilliert, es ging vollständig bei 27° über. Der Destillationsrückstand war weiss und wog 1,01 g. Er bestand aus unverändertem Ausgangsmaterial, Smp. 240°. Eine bei der Destillation nachgeschaltete Kühlfalle war leer geblieben.

Ergebnis: SbCl_5 reagiert bis 90° nicht mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$. Es bildet sich kein bei Raumtemperatur beständiger Komplex. Auch eine Zersetzung tritt nicht ein.

Versuch 18: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlBr_3 .

Der Versuch sollte zeigen, ob sich der bei den Fluor-borazanen gefundene Halogenaustausch mit Aluminiumhalogeniden auch auf $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ ausdehnen lässt.

Erste Durchführung: In einem mit Rückflusskühler versehenen 100ml-Kölbchen wurden 0,80 g Trichlor-trimethyl-borazan, gelöst in 25 ml trockenem Benzol, mit 1,50 g AlBr_3 versetzt. Die Mengen entsprechen einem Molverhältnis 1 : 1,25. Es entstanden zwei flüssige Phasen, eine leichte farblose und eine schwerere gelb gefärbte. Der Ansatz wurde 1 Std. lang zum Sieden erhitzt und dann unter äusserer Kühlung mit Eiswasser versetzt. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt, getrocknet und eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisierte das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln aus. Es enthielt NMe_3 , B, Cl und Br; Smp. 230° .

Halogenbestimmung: Die Substanz wurde in der PARR-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen und die Aufschlusslösung nach VOLHARD titriert.

Einwaage	122,9 mg
Zugabe 0,1n AgNO_3 (f = 0,9850)	22,00 ml
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	5,08 ml

Die Lösung enthielt somit 1,659 mMol Halogen. Daraus errechnet sich der Halogengehalt $^+)$ des Reaktionsproduktes der Formel $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_n\text{Br}_{3-n}$ zu

$$\begin{aligned}
 & 100 \left(1 - \frac{m}{3 \cdot E} M_{\text{Me}_3\text{NB}} \right) & E &= \text{Einwaage [mg]} \\
 & = 100 \left(1 - \frac{1,659 \cdot 69,93}{3 \cdot 122,9} \right) & m &= \text{Halogen gefunden} \\
 & & & \text{[mMol]} \\
 & = 68,53\%. & M_{\text{Me}_3\text{NB}} &= \text{Molgewicht} \\
 & & & \text{des Restes} \\
 & & & \text{Me}_3\text{NB}
 \end{aligned}$$

$^+)$ In einer Verbindung $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BX}_3$ sind

$$\text{Gewichts-\% X} = 100 \cdot \frac{\text{Gewicht X}}{\text{Einwaage}}$$

$$\text{Gewicht X} = \text{Einwaage} - \text{Gewicht R}_3\text{NB}$$

$$\text{Gewicht R}_3\text{NB} = \frac{1}{3} \text{ Molmenge X} \cdot \text{Molgewicht R}_3\text{NB}.$$

Daraus ergibt sich die Beziehung

$$\begin{aligned}
 \text{Gewichts-\% X} & \approx 100 \cdot \frac{\text{Einwaage} - \frac{1}{3} \text{ Molmenge X} \cdot \text{Molgewicht R}_3\text{NB}}{\text{Einwaage}} \\
 & = 100 \left(1 - \frac{\text{Molmenge X} \cdot \text{Molgewicht R}_3\text{NB}}{3 \cdot \text{Einwaage}} \right),
 \end{aligned}$$

die eine Berechnung der Gewichts-% X aus der in einer bestimmten Einwaage gefundenen Molmenge X erlaubt.

Berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$ 68,32% Halogen.

Zweite Durchführung: Die Umsetzung wurde mit der dreifachen Menge der Reaktionspartner aber unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt und der Ansatz in gleicher Weise aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt bestand wiederum aus farblosen Nadein vom Smp. 229,5-230°; Ausbeute 1,48 g (berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$ 3,01 g).

Halogenbestimmung: In zwei Proben wurde der Halogengehalt wie oben ausgeführt bestimmt.

Einwaage	134,0 mg	104,5 mg
Zugabe 0,1n AgNO_3	25,00 ml	20,00 ml
(f = 0,9850)		
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	6,82 ml	5,64 ml
Halogen gefunden	1,780 mMol	1,406 mMol
Halogengehalt	69,03 %	68,64 %

Molekulargewichtsbestimmung wurde ebullioskopisch in Benzol vorgenommen.

Absolutes Benzol eingewogen		15,60 g		
	Einwaagen	gelöste Gesamtmenge	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
I	261,4 mg	261,4 mg	0,204°	211,1
II	198,0 "	459,4 "	0,325°	232,9
III	320,9 "	780,3 "	0,570°	225,5
Mittelwert				223

Molekulargewicht berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$ 220,76.

Fraktionierte Kristallisation: 0,5 g der Substanz wurden heiss in Benzol gelöst. Auf Abkühlen der Lösung wurde eine erste, nach Einengen eine zweite Kristallfraktion erhalten. In beiden wurde der Halogengehalt bestimmt.

	1. Fraktion	2. Fraktion
Smp.	230-231°	229,5-230°
Einwaage	93,5 mg	97,4 mg
Zugabe 0,1n AgNO_3	20,00 ml	20,00 ml
(f = 0,9850)		
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	6,94 ml	6,72 ml
Halogen gefunden	1,276 mMol	1,298 mMol
Halogengehalt	68,19 %	68,94 %

Ergebnis: Trichlor-trimethyl-borazan setzt sich mit überschüssigem Aluminiumbromid in siedendem Benzol reproduzierbar zu einem Produkt um, das nach Halogengehalt und Molekulargewicht einem Dichlorbrom-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$ entspricht. Bei der fraktionierten Kristallisation aus Benzol erweist sich die Substanz als einheitlich.

Versuch 19: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit AlJ_3 .

Wiederholung des vorstehenden Versuchs mit Aluminiumjodid anstelle von Aluminiumbromid.

Durchführung: 7,70 g sublimiertes AlJ_3 wurden in 60 ml Benzol gelöst. Die Lösung wurde zur Entfernung von elementarem Jod mit Quecksilber geschüttelt und dann durch eine Vakuumfritte in ein Kölbchen auf 2,24 g $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ auffiltrierte. Die Mengen entsprechen einem Molverhältnis $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3 : \text{AlJ}_3 = 1 : 1,5$. Es bildeten sich zwei flüssige Phasen. Der Ansatz wurde 1 Std. auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Er war dann dunkel gefärbt und wurde bis zur Entfärbung mit Quecksilber geschüttelt, sodann unter Kühlung mit Wasser versetzt. Die benzolische Phase wurde abgetrennt und der Rest zweimal jeweils mit 50 ml Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wurde getrocknet, filtriert und das Benzol abdestilliert. Es blieb ein hellbraunes Pulver zurück, dessen Farbe sich durch Waschen mit etwas Äther nach Beige aufhellte. Beim Umkristallisieren aus Äthanol wurden farblose Nadeln erhalten; Smp. $231-233^\circ$. Die Substanz enthielt NMe_3 , B, Cl und J. Die Kristalle verfärbten sich innert zweier Tage wieder hellbraun.

Halogenbestimmung: In einer in der PARR-Bombe aufgeschlossenen Probe wurde der Halogengehalt titrimetrisch nach VOLHARD bestimmt.

Einwaage	106,4	mg
Zugabe 0,1n AgNO_3 ($f = 0,9850$)	21,00	ml
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	3,97	ml
Halogen gefunden	1,672	mMol
Halogengehalt	63,38	%
Berechnet für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	60,34	%
für $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{J}$	73,88	% Halogen.

Ergebnis: Zwischen $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und überschüssigem AlJ_3 tritt in siedendem Benzol ein Halogenaustausch ein. In dem nach einstündiger Reaktionszeit isolierten Borazan waren jedoch nur 5,25% des Chlors gegen Jod substituiert.

Versuch 20: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgNO_3 in Methanol.

Der Versuch sollte Auskunft über den Substitutionsverlauf bei Einwirkung einer alkoholischen Silbersalzlösung auf das Tribrom-trimethyl-borazan geben.

Durchführung: 1,1606 g $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ wurden in 100 ml und 0,6371 g AgNO_3 in 50 ml Methanol gelöst. Die Mengen entsprechen genau dem Molverhältnis 1 : 1. Die Silbernitratlösung wurde langsam in die Borazanlösung eingetropft, so dass kein örtlicher AgNO_3 -Überschuss entstand. Die Ausfällung setzte sofort ein. Nach halbstündigem Stehen wurde der Niederschlag quantitativ gesammelt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Auswaage: 0,7005 g AgBr ; theoretisch zu erwartende

Auswaage, bezogen auf das eingesetzte AgNO_3 : 0,7042 g.

Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt. Das abdestillierte Methanol brannte mit grüner Flamme. Beim fortschreitenden Einengen kristallisierte eine farblose Substanz aus.

Auswaage: 0,594 g; Smp. 229° .

Smp. der Ausgangssubstanz 231° ; der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Die Substanz wurde von Wasser nicht angegriffen.

Die Mutterlauge wurde vollends eingedampft. Dabei hinterblieb ein farbloser Rückstand, der sich zum Teil in Wasser löste. In der wässrigen Lösung liessen sich nur Trimethylamin und Nitrat nachweisen. Der mit Wasser ausgewaschene Rückstand bestand aus unverändertem Borazan.

Auswaage: 0,144 g.

Die Gesamtmenge des zurückerhaltenen $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ betrug somit 0,738 g, das sind 63,5% des eingesetzten.

Ergebnis: Bei der Einwirkung von AgNO_3 auf $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ in Methanol im Molverhältnis 1 : 1 wird ein Drittel des Borazans vollständig solvolysiert, während der Rest unangegriffen bleibt.

Versuch 21: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit AgNO_3 in Benzol.

Wiederholung des vorstehenden Versuchs im nicht solvolysierenden Medium, um eine Substitution des Broms gegen den Nitratrest herbeizuführen.

Durchführung: 0,9139 g feingepulvertes, bei 110° getrocknetes AgNO_3 wurden in einem Kölbchen in etwas absolutem Benzol vorgelegt und mit der heissen

Lösung von 1,6648 g $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ in 50 ml trockenem Benzol versetzt. Die Mengen entsprechen genau dem Molverhältnis 1 : 1. Um eine Schwärzung des bei der Reaktion entstehenden Silberhalogenids zu vermeiden, wurde das Reaktionsgefäß gegen Licht abgeschirmt. Der Ansatz wurde bis knapp zur Siedetemperatur des Benzols erwärmt und mit Hilfe eines Magnetrührers kräftig gerührt. Der zunächst pulvrige Bodenkörper wurde dabei flockig und färbte sich zusehends gelb. Nach 1,5 Std. war der Gasraum über dem Reaktionsgemisch und im Rückflusskühler braun gefärbt. Das entweichende Gas wurde in Natrolauge absorbiert und als NO_2 identifiziert.

Nach 25 Std. Reaktionszeit war die NO_2 -Entwicklung beendet und die Reaktion wurde abgebrochen. Der Bodenkörper war intensiv dottergelb. Er wurde gesammelt, mit Benzol gewaschen, im Vakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit und ausgewogen.

Auswaage: 1,1550 g

Ein Teil der Substanz wurde zweimal mit heissem, absolutem Methanol digeriert und jedesmal der Gewichtsverlust bestimmt.

Digrierter Anteil	1,1258 g
Gewichtsverlust nach dem	
1. Auswaschen	0,1332 g
Gewichtsverlust nach dem	
2. Auswaschen	0,1422 g
Gewichtsverlust umgerechnet	
auf die Gesamtmenge	0,1459 g

Bei dieser Behandlung hellte sich die Farbe des Rückstandes von Dottergelb nach Maisgelb auf und Trimethylamin wurde in Freiheit gesetzt. Der verbleibende Rest bestand aus AgBr . Die Analyse des abfiltrierten Methanols ergab die Anwesenheit von Trimethylamin, Borsäuretrimethylester und geringer Mengen Nitrat und die Abwesenheit von Silber- und Bromid-Ionen.

Aus der benzolischen Reaktionslösung wurden durch Einengen nacheinander vier Fraktionen farbloser Kristalle gewonnen. Im abdestillierten Benzol liess sich noch Trimethylamin nachweisen.

Fraktion	Auswaage	Smp.	Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsborazan
1	0,2686 g	236-238°	236°
2	0,2308 g	238°	236°
3	0,1890 g	230-232°	230-232°
Eindampfrückstand ca.	0,25 g	224-230°	225°

Es handelte sich bei allen Fraktionen um nicht umgesetztes Ausgangsborazan; der Nitratsnachweis war in jedem Falle negativ.

Umsatzbilanz: Die Aufarbeitung des Bodenkörpers spricht für einen Reaktionsverlauf nach:



wobei sich die drei erstgenannten Reaktionsprodukte im Bodenkörper finden. Davon ausgehend errechnet sich die theoretische Auswaage an Bodenkörper, bezogen auf das eingesetzte AgNO_3 :

$$\begin{aligned} & \text{Einwaage AgNO}_3 \frac{4 M_{\text{NMe}_3} + 2 M_{\text{B}_2\text{O}_3} + 12 M_{\text{AgBr}}}{12 M_{\text{AgNO}_3}} \\ &= 0,9139 \frac{2 \cdot 59,11 + 69,64 + 6 \cdot 187,79}{6 \cdot 169,89} \\ &= 1,179 \text{ g.} \end{aligned}$$

Die erhaltenen 1,1550 g sind 98% dieses theoretischen Wertes.

Die theoretische Auswaage an Silberbromid lässt sich errechnen:

$$\begin{aligned} & \text{Einwaage AgNO}_3 \frac{M_{\text{AgBr}}}{M_{\text{AgNO}_3}} \\ &= 0,9139 \frac{187,79}{169,89} \\ &= 1,010 \text{ g.} \end{aligned}$$

Der experimentelle Wert ergibt sich aus der Differenz von Auswaage an Bodenkörper und dem Gewichtsverlust beim Digerieren mit Methanol (Entfernung von B_2O_3 und NMe_3) zu 1,0091 g, das sind 100% des errechneten Wertes.

Die insgesamt zurückerhaltenen 0,94 g Tribrom-trimethyl-borazan sind 56,5% der eingesetzten Menge.

Ergebnis: $Me_3N \cdot BBr_3$ setzt sich mit $AgNO_3$ in Benzol bei 70° unter Austausch des Broms gegen Nitratreste um. Das Substitutionsprodukt zerfällt unter den Reaktionsbedingungen; es entweicht NO_2 . Bei einem Molverhältnis 1 : 1 der Reaktionspartner verläuft die Substitution bei einem Drittel des Tribrom-trimethyl-borazans vollständig, während der Rest unverändert zurückerhalten wird.

Versuch 22: Umsetzung von $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ mit AgF.

Der Versuch (und die beiden folgenden) sollten näheren Einblick in die bei Einwirkung eines Silbersalzes auf $Me_3N \cdot BCl_3$ (oder $Me_3N \cdot BBr_3$) erfolgende Substitution von Chlor (bzw. Brom) durch das Anion des Silbersalzes gewähren. Bei Fluorid als dem eintretenden Anion waren keine störenden Sekundärreaktionen zu erwarten.

Durchführung: 2,96 g AgF wurden so fein wie möglich verrieben und mit 2,93 g $Me_3N \cdot BCl_3$ (Überschuss; Molverhältnis AgF : $Me_3N \cdot BCl_3$ etwa 3 : 2) und 50 ml absolutem Benzol unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Der Bodenkörper veränderte sich langsam und wurde voluminöser. Nach 36 Std. Reaktionszeit wurde die benzolische Lösung heiss abfiltriert und der Rückstand mit heissem Benzol digeriert. Aus dem Filtrat wurde durch Einengen und Abkühlen ein farbloses Kristallisat erhalten, das der qualitativen Analyse zufolge aus einem fluor- und chlorhaltigen Borazan bestand.

Chlorbestimmung:

Einwaage 40,8 mg; in der PARR-Bombe aufgeschlossen.

Verbrauch 0,1n $AgNO_3$ 4,08 ml.

Das entspricht einem Borazan(-gemisch) $Me_3N \cdot B(F,Cl)_3$ mit dem Verhältnis Cl : F

$$= \frac{\frac{M_{Me_3N \cdot BF_3}}{3 \cdot \text{Einwaage}}}{0,1 \cdot \text{Verbrauch}} - M_{Me_3N \cdot BCl_3}$$

$$= 1 : 0,975.$$

Versuche, kleine Proben des Reaktionsproduktes aus Benzol, Dioxan, Äthanol und Chloroform fraktioniert umzukristallisieren, lieferten in allen Fällen Kristalle, die wiederum Fluor und Chlor nebeneinander enthielten. Schon beim schwachen Erwärmen des Produktes im Vakuum sublimierte ein Teil langsam ab. Das Sublimat enthielt nur mehr Fluor und zeigte den Smp. 143° des $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$.

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ setzt sich mit AgF in siedendem Benzol unter Austausch des Chlors gegen Fluor um. Mit unterschüssigem Silberfluorid entsteht ein fluor- und chlorhaltiges Borazangemisch, aus dem sich im Vakuum $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ absublimieren lässt. Auch in diesem Fall erfolgt demnach die Substitution in einer Molekel jeweils vollständig.

Versuch 23: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ mit AgF.

Wiederholung des vorstehenden Versuches mit Tribrom-trimethylborazan und einer stöchiometrischen Menge Silberfluorid.

AgF wurde aus Ag_2CO_3 und HF dargestellt ⁶⁰⁾. Es wurde, so gut es seine schuppige Struktur zuließ, fein verrieben und sein Gehalt bestimmt. Von einer Einwaage von 216,2 mg blieb nach mehrmaligem Waschen mit 80° heissem, destilliertem Wasser und Trocknen ein Rückstand von 10,2 mg. Der Gehalt des Präparates an AgF betrug demnach 95,3 Gewichts-%.

Durchführung: In einem 100ml-Kölbchen mit Rückflusskühler und Magnetrührer wurden 6,2445 g des Silberfluorids mit 4,1805 g Tribrom-trimethylborazan in 50 ml absolutem Benzol zur Reaktion gebracht. Die Mengen entsprechen einem Molverhältnis 3,5 : 1. Der Ansatz wurde intensiv gerührt und auf einer Temperatur von 80° gehalten. Nach einigen Stunden begann sich an der Kolbenwand ringförmig über der Benzoloberfläche eine farblose Kruste abzuschneiden. Nach 35 Std. wurde die Reaktion abgebrochen. Die benzolische Lösung enthielt zwar Fluorid, war aber nicht bromidfrei geworden. Sie wurde abfiltriert und der graue Bodenkörper gesammelt, getrocknet und ausgewogen.

Auswaage (I) 8,7895 g.

Er enthielt Ag, F, Br, B und NMe_3 . Er wurde viermal mit je 25 ml heissem absolutem Benzol digeriert, wieder gesammelt und vom Lösungsmittel befreit.

Auswaage (II) 7,6889 g.

Dieser Rückstand bestand noch aus AgBr und nicht umgesetztem AgF. Letzteres wurde durch mehrmaliges Waschen mit heissem Wasser herausgelöst und das AgBr gesammelt und getrocknet.

Auswaage (III) 5,1082 g.

⁶⁰⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, S. 189.

Umsatzbilanz: Die Auswaagen ermöglichen unter Berücksichtigung des Reingehaltes des eingesetzten AgF die Berechnung des Umsatzes an Bromborazan entweder aus der Menge des umgesetzten AgF zu

$$\begin{aligned}
 & \frac{100 \text{ (einges. AgF - nicht umges. AgF)} \cdot \frac{1}{3} M_{\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3}}{\text{eingesetztes Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3 \cdot M_{\text{AgF}}} \\
 &= \frac{100 [0,953 \text{ Einwaage AgF} - (\text{II} - \text{III})] \cdot M_{\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3}}{3 \cdot \text{Einwaage Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3 \cdot M_{\text{AgF}}} \\
 &= \frac{100 (0,953 \cdot 6,2445 - 7,6889 + 8,7895) \cdot 309,66}{3 \cdot 4,1805 \cdot 126,88} \\
 &= 65,6\%,
 \end{aligned}$$

oder aus der Menge des entstandenen Ag Br zu

$$\begin{aligned}
 & \frac{100 \cdot \text{entstandenes AgBr} \cdot \frac{1}{3} M_{\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3}}{\text{eingesetztes Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3 \cdot M_{\text{AgBr}}} \\
 &= \frac{100 (\text{III} - 0,047 \text{ Einwaage AgF}) \cdot M_{\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3}}{3 \cdot \text{Einwaage Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3 \cdot M_{\text{AgBr}}} \\
 &= \frac{100 (5,1082 - 0,047 \cdot 6,2445) \cdot 309,66}{3 \cdot 4,1805 \cdot 187,79} \\
 &= 63,3\%.
 \end{aligned}$$

Obwohl das AgF im Überschuss eingesetzt worden war, wurden nur rund $\frac{2}{3}$ des Broms durch Fluor substituiert.

Aufarbeitung: Aus der leicht gelb gefärbten benzolischen Reaktionslösung wurden nach dem Abdampfen des Benzols im Vakuum 1,5 g einer farblosen Substanz erhalten, der qualitativen Analyse zufolge ein fluor- und bromhaltiges Borazan; Smp. 215° . Sie wurde durch zweimalige fraktionierte Kristallisation aus Benzol in drei Fraktionen zerlegt, in denen der Bromgehalt nach Aufschluss in der PARR-Bombe titrimetrisch bestimmt wurde.

Fraktion	1	2	3
Smp.	238-239 ^o	235 ^o	215-217 ^o
Einwaage	164,6 mg	98,2 mg	141,3 mg
Zugabe 0,1n AgNO ₃	20,00 ml	15,00 ml	20,00 ml
Verbrauch 0,1n NH ₄ SCN	4,02 ml	5,49 ml	6,50 ml
Bromgehalt	77,59 %	77,39 %	76,35 %
Berechnet für Me ₃ N·BBr ₃	77,42 % Brom.		

Aus der beim Digerieren des Bodenkörpers angefallenen Benzollösung wurde ebenfalls eine farblose kristalline Substanz erhalten, die sich nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol nach qualitativer Analyse, Schmelzpunkt (142-144^o) und Mischschmelzpunkt (142-143^o) als Me₃N·BF₃ erwies. Die Substanz gab allerdings noch eine schwache Bromidreaktion.

Ergebnis: Me₃N·BBr₃ setzt sich mit einer etwa stöchiometrischen Menge AgF in siedendem Benzol während 35 Std. nur zu rund 65% um. Trotz des auffälligen Zweidrittelumsatzes findet sich als Reaktionsprodukt nur Trifluor-trimethylborazan neben unverändertem Tribrom-trimethylborazan und kein Anhaltspunkt für eine Teilsubstitution. Ein vorausgehender Versuch mit kürzerer Reaktionszeit, aber sonst gleichen Verhältnissen führte zum entsprechenden Ergebnis.

Versuch 24: Umsetzung von (CH₃)₃N·BBr₃ mit AgF im Überschuss.

Wiederholung des vorstehenden Versuchs; der Versuch sollte zeigen, ob mit einem entsprechenden Überschuss an AgF sich eine quantitative Umsetzung erzielen lässt, oder ob ein Zweidrittelumsatz reaktionsbedingt ist.

Durchführung: Unter den gleichen Bedingungen wie im vorhergehenden Versuch wurden 0,90 g (= 3 mMol) Tribrom-trimethylborazan mit insgesamt 3,20 g (= 25 mMol) AgF während 50 Std. umgesetzt. Die zweite Hälfte des Silberfluorids wurde dabei in kleinen Portionen im Abstand von mehreren Stunden dem Ansatz zugefügt. Eine Probe der benzolischen Lösung war zuletzt bromidfrei.

Die abgetrennte Reaktionslösung und die beim Digerieren des Bodenkörpers mit heissem Benzol angefallenen Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel daraus abdestilliert. Es blieb eine farblose kristalline Substanz zurück, die B, NMe₃ und F enthielt, aber nur spurenweise Br. Smp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol 142-143^o, der Mischschmelzpunkt mit Me₃N·BF₃ zeigte keine Depression.

Auswaage: 0,3458 g.

Theoretisch bei vollständigem Umsatz des $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ zu erwartende Menge $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$: 0,37 g; darauf bezogen betrug die Ausbeute 93,5%.

Ergebnis: Mit einem grossen, in Portionen zugesetzten Überschuss an AgF setzt sich Tribrom-trimethyl-borazan in siedendem Benzol quantitativ zur Trifluorverbindung um.

Versuch 25: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4 .

Das Ziel der drei folgenden Versuche war, durch Einwirkung von Silbersulfat auf Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazan ein sulfatsubstituiertes Borazan darzustellen und dieses zu charakterisieren.

Durchführung: 6,23 g getrocknetes, feingepulvertes Ag_2SO_4 wurden zusammen mit einer Lösung von 2,54 g Trichlor-trimethyl-borazan in 150 ml trockenem Benzol in ein gegen Feuchtigkeit und Tageslicht geschütztes 250ml-Kölbchen gebracht. Die Mengen entsprechen einem 8proz. Überschuss an Borazan über das stöchiometrische Molverhältnis $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3 : \text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2 : 3$ hinaus. Der Ansatz wurde intensiv gerührt, zunächst 12 Std. lang bei Raumtemperatur, wobei kein erkennbarer Umsatz eintrat, und dann weitere 18 Std. bei 70° . Der Bodenkörper hatte während dieser Zeit ein flockiges Aussehen angenommen. Er wurde von der noch warmen Lösung abgetrennt, zweimal mit warmem Benzol ausgewaschen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Auswaage 7,76 g.

Ein wässriger Auszug der erhaltenen Substanz reagierte sauer ($p_{\text{H}} 3$) und enthielt Silber, Bor, Trimethylamin und Sulfat. Beim Erwärmen der mit Methanol versetzten Substanz destillierte Borsäuretrimethylester ab. Der nicht wasserlösliche Anteil bestand aus Silberchlorid; er löste sich in wässrigem Ammoniak vollständig auf.

Ein zweiter Teil der Substanz wurde im Vakuum langsam erhitzt. Bei 140° Badtemperatur wurde ein farbloses, schön kristallisiertes Sublimat erhalten; Smp. $238-239^\circ$. Die Kristalle lösten sich in heissem Wasser, wobei sie langsam hydrolysierten. Im Hydrolysat liessen sich Amin und Sulfat nachweisen, aber kein Bor. Der Mischschmelzpunkt mit einer Probe $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3^{61)}$ zeigte keine Depression.

Die benzolische Reaktionslösung enthielt nach der qualitativen Analyse neben Bor, Trimethylamin und Chlorid auch deutlich Sulfat, durch Einengen konnten daraus jedoch nur zwei Kristallfraktionen erhalten werden, die sich als nicht

⁶¹⁾ A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 65, 1632 (1943).

umgesetztes Trichlor-trimethyl-borazan erwiesen; Smp. 241° ; $239,5-241^{\circ}$, Mischschmelzpunkt mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ 241° ; $240-241^{\circ}$.

Ergebnis: Trichlor-trimethyl-borazan setzt sich bei 70° in Benzol mit Silber-sulfat um, während in der Kälte keine Reaktion eintritt. Das Reaktionsprodukt ist benzolunlöslich, von Wasser und Methanol wird es sofort solvolysiert. Beim Erhitzen im Vakuum sublimiert daraus $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$ ab.

Versuch 26: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Ag_2SO_4 , thermische Zersetzung des Reaktionsproduktes.

Wiederholung des vorstehenden Versuchs mit Tribrom-trimethyl-borazan. Das Borazan wird hier im Überschuss eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung des Ag_2SO_4 zu erzielen. In diesem Fall lässt das Gewicht des Bodenkörpers infolge der Benzolunlöslichkeit des Substitutionsproduktes einen Rückschluss auf dessen Zusammensetzung zu.

Durchführung: 0,7443 g sorgfältig getrocknetes, feinstgepulvertes Ag_2SO_4 wurden mit einer Lösung von 2,26 g Tribrom-trimethyl-borazan in 30 ml trockenem Benzol versetzt. Die Mengen entsprechen einem Molverhältnis $\text{Ag}_2\text{SO}_4 : \text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3 = 1 : 3$. Die Suspension wurde 20 Std. lang im Dunkeln intensiv gerührt und zum schwachen Rückfluss erwärmt. Der Bodenkörper färbte sich dabei langsam gelb. Die benzolische Reaktionslösung wurde durch eine Glasfritte abfiltriert und destilliert. Das Destillat bestand nur aus Benzol. Als Rückstand blieb eine farblose, kristallisierte Festsubstanz.

Auswaage 1,77 g; Smp. 235° .

Auch der qualitativen Analyse zufolge erwies sie sich als unverändertes, überschüssiges Tribrom-trimethyl-borazan.

Der abgetrennte Bodenkörper wurde mit warmem Benzol gewaschen und getrocknet.

Auswaage 1,1936 g.

Ein wässriger Auszug desselben enthielt keine Silber-Ionen mehr; das Silber-sulfat war vollständig in Silberbromid übergegangen. Dagegen liessen sich darin Bor, Trimethylamin und Sulfat nachweisen. Bromid konnte weder im wässrigen, noch in einem methanolischen Auszug gefunden werden.

Mit Äther und mit Chloroform liess sich nichts aus dem Bodenkörper herauslösen. Eine Probe wurde mit heissem Tetrahydrofuran extrahiert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieben einige Kristallfitter zurück, in denen zwar Sulfat, aber kein Bor nachzuweisen war.

Umsatzbilanz: Für eine, bezogen auf das eingesetzte Ag_2SO_4 , vollständige Umsetzung nach:



wie sie sich aus der Untersuchung des Bodenkörpers ergibt, berechnet sich, bei der Unlöslichkeit des Substitutionsproduktes in Benzol, die Auswaage an Bodenkörper theoretisch zu

$$\begin{aligned} & \frac{\text{Einwaage } \text{Ag}_2\text{SO}_4}{3 M_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}} (6 M_{\text{AgBr}} + M_{[\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{B}]_2 (\text{SO}_4)_3}) \\ &= \frac{0,7443}{3 \cdot 311,83} (6 \cdot 187,80 + 428,06) \\ &= 1,2371 \text{ g.} \end{aligned}$$

Die tatsächliche Auswaage von 1,1936 g beträgt 96,5% dieses errechneten Wertes.

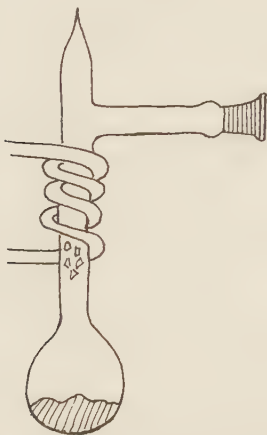


Abb. 6 Thermische Zersetzung
des Sulfato-borazans

Thermische Zersetzung: Der Rest des trockenen Bodenkörpers wurde in ein kleines Kölbchen mit langem Hals gefüllt und am Vakuum langsam auf 150° erhitzt (vgl. Abb. 6). Bei dieser Temperatur sublimierte eine Substanz aus dem Bodenkörper in den gekühlten Hals. Nach 4 Std. wurden das Kölbchen mit dem Rückstand und der Kolbenhals mit dem Sublimat durch Absprengen getrennt und ausgewogen. Durch Zurückwiegen des Kölbchens bzw. Rohres wurde dann das Gewicht von Sublimat und Rückstand ermittelt.

Auswaage Sublimat 0,1233 g,

Auswaage Rückstand 0,6391 g.

Ausser dem Sublimat traten keine weiteren flüchtigen Anteile auf. Das Sublimat bestand wie im vorhergehenden Versuch aus gut ausgebildeten farblosen Kriställchen vom Smp. 238° , unlöslich in Benzol, löslich in heissem Wasser und Alkohol. Nach energischer saurer Hydrolyse waren wiederum der Amin- und Sulfatnachweis positiv, der Bornachweis negativ.

Aus den Auswaagen liess sich die Stoffbilanz für die Sublimation erstellen:

Der Gehalt des Bodenkörpers an AgBr liess sich angesichts des quantitativen Umsatzes aus der eingesetzten Menge Ag_2SO_4 berechnen zu

$$\begin{aligned} & \text{Einwaage } \text{Ag}_2\text{SO}_4 \frac{2 M_{\text{AgBr}}}{M_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}} \\ &= 0,7443 \frac{2 \cdot 187,80}{311,83} \\ &= 0,8965 \text{ g,} \end{aligned}$$

oder als Prozentgehalt ausgedrückt zu

$$\begin{aligned} & \frac{\text{Gewicht AgBr} \cdot 100}{\text{Auswaage Bodenkörper}} \\ &= \frac{0,8965 \cdot 100}{1,1936} \\ &= 75,11\%. \end{aligned}$$

Der der Sublimation unterworfenen Anteil des Bodenkörpers

$$\begin{aligned} &= \text{Sublimat} + \text{Sublimationsrückstand} \\ &= 0,1233 + 0,6391 \\ &= 0,7624 \text{ g} \end{aligned}$$

enthielt demnach

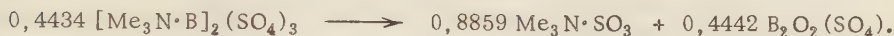
$$\begin{aligned} &0,7511 \cdot 0,7624 \\ &= 0,5726 \text{ g AgBr,} \end{aligned}$$

und mithin

welches bei der Sublimation zerfiel in

0,7624		0,6391
- 0,5726		- 0,5726 (AgBr)
0,1898 g	0,1233 g	0,0665 g
Substitutionsprodukt,	Sublimat	und nichtflüchtigen Rest.

Setzt man für das Substitutionsprodukt $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{B}]_2(\text{SO}_4)_3$ ($M = 428,06$) und für das Sublimat $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$ ($M = 139,18$), so ergibt sich aus dieser Stoffbilanz ein Umsatz (in mMol):



Ergebnis: Mit überschüssigem Tribrom-trimethyl-borazan setzt sich Ag_2SO_4 in siedendem Benzol quantitativ zu AgBr um. Im Substitutionsprodukt ist das Brom vollständig gegen Sulfat ausgetauscht. Das Substitutionsprodukt ist unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform und wird von Wasser und Methanol solvolysiert. Die quantitative Verfolgung seiner thermischen Zersetzung unter Abspaltung von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$ erfüllt die Stöchiometrie für die Zersetzung eines Sulfato-borazans $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{B}]_2(\text{SO}_4)_3$ genau.

Versuch 27: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ mit Ag_2SO_4 ,
Hydrolyse des Reaktionsproduktes.

Wiederholung des vorstehenden Versuches. Da das Substitutionsprodukt wegen seiner Unlöslichkeit und seiner thermischen Instabilität nicht aus dem Bodenkörper abgetrennt werden konnte, sollte die analytische Bestimmung seiner Zusammensetzung im wässrigen Auszug des Bodenkörpers vorgenommen werden. Bei vollständiger Umsetzung des Ag_2SO_4 enthält dieser nur das Hydrolysat des Substitutionsproduktes.

Durchführung: 4,5342 g Ag_2SO_4 wurden mit 6,0 g Tribrom-trimethyl-borazan wie im vorhergehenden Versuch umgesetzt. Die Mengen entsprechen einem Molverhältnis $\text{Ag}_2\text{SO}_4 : \text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3 = 3 : 4$, d.h. einem 100proz. Borazanüberschuss.

Der mehrmals mit warmem Benzol ausgewaschene und im Vakuum bei Zimmertemperatur vom Lösungsmittel befreite Bodenkörper war frei von wasserlöslichen Silberverbindungen und konnte deshalb zur Analyse verwendet werden.

Auswaage 7,2982 g.

Die Substanz war pulvrig, fahlgelb, im Licht allmählich gelbgrau werdend. Sie wurde mehrmals mit kaltem Wasser digeriert, die Filtrate gesammelt und auf 250 ml aufgefüllt.

Sulfatbestimmung: In zwei Proben zu je 25 ml wurde Sulfat gravimetrisch als BaSO_4 bestimmt.

Auswaage BaSO_4	311,4 mg	310,6 mg
Mittelwert	311,0 mg	
entsprechend	13,32 mMol SO_4 in der Einwaage.	

Aminbestimmung: Aus zwei Proben zu je 25 ml wurde das Trimethylamin mit konzentrierter Natronlauge ausgetrieben, in HCl absorbiert und die unverbrauchte Säure gegen Methylrot zurück titriert.

Vorlage 0, 1n HCl (f = 1,0075)	20,00 ml	20,00 ml
Verbrauch 0, 1n NaOH (f = 0,9805)	11,64 ml	11,60 ml
Mittelwert	11,62 ml	
entsprechend	8,76 mMol NMe ₃	in der Einwaage.

Borbestimmung: Dazu wurden zwei Proben zu je 50 ml entsprechend der Vorschrift von E. VINCKE ⁶²⁾ mit Na₂CO₃ versetzt, gekocht, mit HCl gegen Methylrot neutralisiert und die Borsäure nach Mannitzugabe gegen Phenolphthalein titriert.

Verbrauch 0, 1n NaOH (f = 0,9805)	18,45 ml	18,70 ml
Mittelwert	18,58 ml	
entsprechend	9,11 mMol B	in der Einwaage.

Aus den gefundenen Werten ergibt sich ein Verhältnis

$$B : NMe_3 : SO_4 = 2,00 : 1,92 : 2,92.$$

Das Gewicht des zur Analyse gekommenen Substitutionsproduktes ergibt sich aus dem Gewicht des Bodenkörpers durch Abzug des Gewichtes des Silberbromids, das sich wieder aus der eingesetzten Menge Ag₂SO₄ berechnen lässt:

Gewicht der Analysensubstanz

$$\begin{aligned}
 &= \text{Auswaage Bodenkörper} - \text{Einwaage Ag}_2\text{SO}_4 \frac{2 \text{ M AgBr}}{\text{M Ag}_2\text{SO}_4} \\
 &= 7,2982 - 4,5342 \frac{2 \cdot 187,796}{311,826} \\
 &= 1,8368 \text{ g.}
 \end{aligned}$$

Der Wert dürfte ein Weniges zu niedrig sein, da die Auswaage an Bodenkörper infolge von Verlusten beim Aufarbeiten sicherlich etwas hinter dem theoretischen

⁶²⁾ E. Vincke, Ch. Z. 57, 695 (1933).

Wert zurückbleibt, diese Verluste aber bei der Berechnung des AgBr-Anteils nicht berücksichtigt werden. Legt man den Wert zugrunde, so lassen sich die gefundenen Molmengen in Gewichtsprozente umrechnen:

		berechnet für $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{B}]_2(\text{SO}_4)_3$
% B_2O_3	17,30	16,27
% NMe_3	28,10	27,62
% SO_3	58,16	56,11
Summe	103,56	100,00

Ergebnis: Das bei der Umsetzung von überschüssigem Tribrom-trimethyl-borazan mit Ag_2SO_4 in Benzol erhaltene Substitutionsprodukt enthält, der Analyse seines Hydrolysats zufolge, Bor, Trimethylamin und Sulfat im Verhältnis 2 : 2 : 3. Die errechneten Gewichtsprozente bestätigen die Formel $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{B}]_2(\text{SO}_4)_3$.

Versuch 28: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ mit Mg.

Der Versuch sollte Auskunft über die Reaktivität des Halogens im Tribrom-trimethyl-borazan gegenüber Magnesium geben.

Durchführung: Das zur Verwendung kommende Tetrahydrofuran wurde über Natrium getrocknet und durch Kochen mit Benzophenon-kalium absolutiert. Ein mit Rückflusskühler und Magnetrührer ausgerüstetes Kölbchen wurde mit einer Lösung von 3,0 g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$ in 30 ml Tetrahydrofuran und 1,0 g Magnesiumspänen beschickt. Eine spontane Reaktion war nicht zu beobachten. Der Ansatz wurde zwei Tage lang gekocht, schliesslich wurden noch mit Jod angeätzte Magnesiumspäne eingeworfen und der Ansatz abermals erhitzt. Die danach abdekantierte Lösung wurde destilliert. Dabei blieben die eingesetzten 3,0 g Borazan unverändert zurück.

Ergebnis: Tribrom-trimethyl-borazan reagiert in siedendem absolutem Tetrahydrofuran nicht mit Magnesium.

Versuch 29: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit Na.

Der Versuch sollte die Grenzen der Beständigkeit der Borazan-Halogen-Bindung gegen den energischen Angriff eines Metalls aufzeigen.

Durchführung: In einem Kölbchen mit Rückflusskühler wurden 2,0 g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit 1,0 g Natriummetall in 50 ml trockenem Xylol 18 Stunden lang gekocht. Der Ansatz färbte sich mit der Zeit dunkel und trübte sich.

Aus dem Rückflusskühler entwich Trimethylamin. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben graubraune, noch natriumhaltige Krusten zurück. Beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser lösten sie sich zum grössten Teil auf. Es verblieben nach dem Abfiltrieren und Trocknen 0,6 g eines hellbraunen Pulvers, das sich in Aceton bis auf einen geringen, schwarzbraunen Satz löste. Die Lösung wurde mit Aktivkohle gekocht und filtriert. Beim Abdunsten des Acetons kristallisierte daraus eine farblose Substanz; Smp. 237-238°, Mischschmelzpunkt mit einer Probe der Ausgangssubstanz 237-239°. Auch ihr sonstiges Verhalten und die qualitative Analyse wiesen sie als unverändertes $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ aus.

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ wird von metallischem Natrium in siedendem Xylol - wenn auch immer noch verhältnismässig langsam - angegriffen. Bei der Reaktion wird die Borazanmolekel vollkommen zerstört unter Freisetzen von NMe_3 und Abscheiden von elementarem Bor.

V. Darstellung weiterer Trichlor-trialkyl-borazane

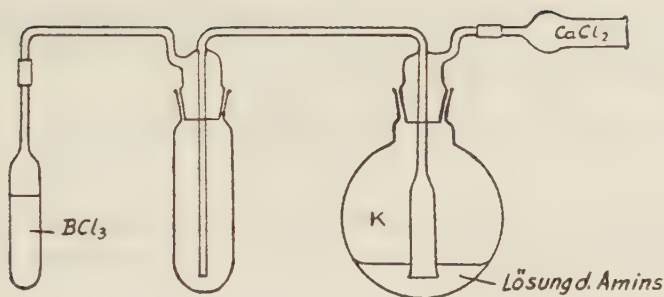
Versuch 30: Darstellung des Trichlor-triäthyl-borazans $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$

Durchführung: In einer mit Rührwerk versehenen Falle wurden 5,0 g (= 50 mmol) Triäthylamin vorgelegt und unter Kühlung auf -60° und Rühren 8,5 g (= 72 mmol) Bortrichlorid aufkondensiert. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Bortrichlorids verblieb ein leicht braun gefärbtes Produkt vom Smp. 85°.

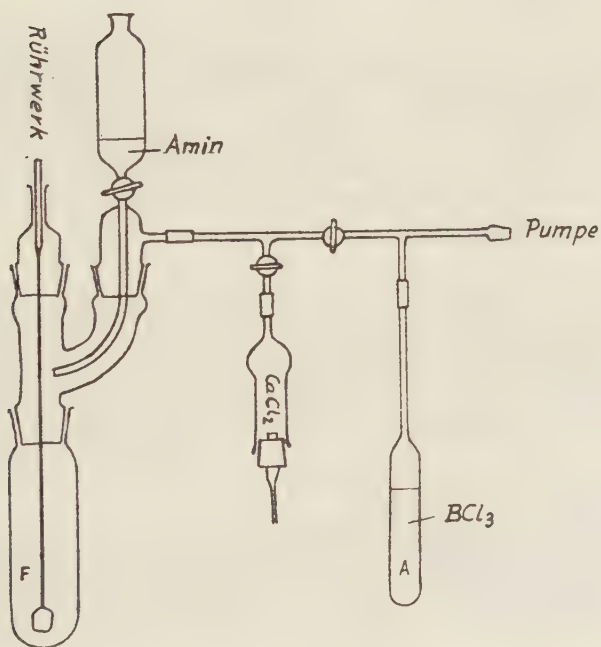
In einem anderen Ansatz (vgl. Abb. 7a) wurde die Verbindung durch Einleiten einer äquimolaren Menge gasförmigen BCl_3 in eine im Reaktionskolben (K) vorgelegte, gekühlte ätherische Lösung des Triäthylamins hergestellt; Smp. des Rohproduktes 85,5°.

Reinigung: Beim Versuch, das Rohprodukt - wie beim $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ gewohnt - aus heissem Äthanol umzukristallisieren, setzte spontan unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Reaktion mit dem Lösungsmittel ein. Das Äthanol geriet ins Sieden, mit ihm zusammen destillierte Borsäuretriäthylester ab. Beim Abkühlen kristallisierten aus der Lösung lange farblose Nadeln; Smp. 254-255°. Ihr Chlorgehalt wurde gravimetrisch in zwei Einwaagen zu 25,59% und 25,75% bestimmt. Demnach war durch Alkoholyse Triäthylammoniumchlorid $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}$ (Smp. 255°; 25,77% Cl) entstanden.

Nach Vorversuchen wurde die Reinigung folgendermassen vorgenommen: Das Rohprodukt wurde mit kaltem Wasser verrieben, abgesaugt, im Exsiccator getrocknet, sodann in kaltem Methanol gelöst. Beim Kühlen der Lösung auf fester Kohlensäure fielen Kristallblättchen aus, die durch eine vorgekühlte



a) Anordnung zum Einleiten von Bortrichlorid
in die Lösung des Amins



b) Anordnung zur Umsetzung von Bortrichlorid
mit einem flüssigen Amin ohne Lösungsmittel

Abb. 7 Darstellung von Trichlor-trialkyl-borazanen

Fritte abgesaugt wurden. Diese Umkristallisation wurde wiederholt. Langsam erhitzt begann die so erhaltene Substanz bei 72° zu sintern und schmolz bei $84-86^{\circ}$, rasch erhitzt wies sie einen Smp. $90-92^{\circ}$ auf.

Ausbeute: 6,5 g (= 60%, bezogen auf die eingesetzten
5,0 g $\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$)

Chlorbestimmung: Die eingewogene Substanz wurde mit siedendem Wasser hydrolysiert, die abgekühlte Lösung mit HNO_3 angesäuert und das Chlorid als AgCl gravimetrisch bestimmt.

Einwaage	135,5 mg	113,1 mg
Auswaage AgCl	267,9 mg	219,4 mg
Chlorgehalt	48,91 %	47,99 %

Berechnet für $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ 48,71 % Cl

Das so dargestellte Trichlor-triäthyl-borazan löste sich kalt in Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran und Dioxan, mässig in Äther. Von kaltem Wasser wurde es kaum benetzt. Beim Erwärmen in protonaktiven Lösungsmitteln trat Solvolyse ein. Auch beim Erwärmen seiner Lösungen in Äthern auf $30-60^{\circ}$ trat Zersetzung ein, erkennbar am Auftreten nadelig-kristalliner Fällungen. Beim Erhitzen der Lösung in Aceton entstand Mesitylen⁺).

Ergebnis: Durch Vereinigung von BCl_3 und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ entsteht das Trichlor-triäthyl-borazan. Dieses wird im Gegensatz zur Methylverbindung von heissem Wasser und Alkohol solvolysiert. Durch Lösen in kaltem Methanol und starkes Kühlen der Lösung lässt es sich umkristallisieren. Beim Erwärmen veranlasst es - wie das freie BCl_3 - die Kondensation des Acetons zu Mesitylen.

Versuch 31: Äthanolyse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$.

Verfolgung durch Leitfähigkeitsmessung.

Der Versuch sollte Auskunft über die Solvolyseempfindlichkeit von $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ bei Raumtemperatur geben im Vergleich zur Methylverbindung.

Durchführung: In der in Versuch 1 beschriebenen Anordnung wurde die Äthanolyse des $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ anhand des Leitfähigkeitsanstieges verfolgt. Zum Zeitpunkt 0 wurde jeweils eine Probe von 218 mg (= 1 mmol) des Borazans in vorgelegte 50 ml absoluten Äthanol eingeworfen.

⁺) In einem Vergleichsversuch wurde Bortrichlorid in Aceton eingeleitet, die Lösung einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt und dann in Wasser eingegossen. Dabei schied sich Mesitylen ab.

Temperatur konstant $23,5^{\circ}$

	einige Monate altes Präparat	frisch umkristalli- siertes Präparat
Zeit [min]	Widerstand [$10^3 \Omega$]	
0	200	200
1	4,7	39
2	4,4	31
3	4,1	26
4	3,9	22
5	3,6	19
6	3,45	17
7	3,3	15,5
8	3,15	14
9	3,0	12,8
10	2,8	11,7
11	2,7	10,8
12	2,6	9,8
13	2,7	8,9
14	2,6	8,5
15	2,5	8,0

Im Vergleichsversuch zeigten frisch bereitete 0,01molare Lösungen von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ in Äthanol auch nach 30 Minuten bei 22° keine Leitfähigkeit. Auch bei zwischenzeitlichem Erwärmen auf 60° kehrte der Widerstand der Lösungen nach dem Abkühlen auf den Ausgangswert zurück. Auch die Leitfähigkeit einer 0,001molaren alkoholischen HCl -Lösung änderte sich auf Zugabe von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ innerhalb 30 Minuten bei 22° nicht.

Ergebnis: $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ unterliegt schon bei Raumtemperatur der Alkoholyse. Auch bei längerem Aufbewahren verändert es sich schon teilweise offenbar durch Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit. $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ sind gegen Alkoholyse auch bei 60° und bei Säurekatalyse beständig.

Versuch 32: Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mit CH_2N_2 .

Diazomethan reagiert mit BCl_3 zu Polymethylen, mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ dagegen nicht (Versuch 16). Die in den beiden vorausgehenden Versuchen beobachteten Eigenschaften von $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ liessen die Frage nach dem Verhalten dieses Borazans dem Diazomethan gegenüber interessant erscheinen. Im Falle einer Reaktion liess sich denken, dass eine Absättigung der primär an die BCl_3 -Komponente angela-

gerten Methylengruppe durch das Amin unter Bildung eines Zwitterions $\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}^+\text{Ät}_3$ erfolgt und an die Stelle der Polymethylenbildung tritt.

Durchführung: Aus 3,5 g (= 34 mMol) Nitrosomethyl-harnstoff wurde eine ätherische Diazomethanolösung hergestellt, über KOH getrocknet und aus einem Bad von 50° über eine gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützte Brücke in eine Falle eindestilliert ⁶³⁾, in der eine Lösung von 0,5 g (= 2,3 mMol) $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ in absolutem Äther auf etwa -40° gekühlt vorgelegt war. Unter Stickstoffentwicklung entstand ein farbloser Niederschlag. Auch die Reaktionslösung war trotz des grossen Diazomethan-Überschusses farblos. Im abgetrennten und mehrmals mit warmem Äthanol ausgewaschenen Niederschlag war kein Bor, Amin oder Chlor nachzuweisen. Er war unlöslich in Alkohol und Tetrahydrofuran und zeigte keinen definierten Schmelzpunkt.

Ergebnis: $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ reagiert schon bei -40° mit Diazomethan unter Bildung von Polymethylen. Entsprechend dem katalytischen Charakter der Reaktion wird dabei auch ein grosser Überschuss an CH_2N_2 vollständig umgesetzt.

Versuch 33: Darstellung des Trichlor-dimethyl-benzyl-borazans



In diesem und den folgenden Versuchen wurden eine Anzahl noch nicht beschriebener Trichlor-trialkyl-borazane dargestellt, um Anhaltspunkte für die Einflussnahme sterischer und induktiver Faktoren auf die Eigenschaften des Borazans bei Abwandlung des zugrundeliegendenamins zu erhalten.

Durchführung: In eine mit Rührwerk versehene Falle (F, Abb. 7b) wurden 17,5 g (= 150 mMol) Bortrichlorid aus einer Ampulle (A) einkondensiert, auf -60° gehalten und 13,5 g (= 100 mMol) Dimethylbenzylamin unter Rühren zugetropft. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Bortrichlorids blieb ein leicht braun gefärbtes Produkt vom Smp. 128° zurück, das mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Äthanol fiel das Borazan in Form kleiner farbloser Blättchen an; Smp. 131 bis 134° .

Ausbeute: 13 g (= 52%).

Chlorbestimmung: Das eingewogene Borazan wurde in der PARR-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen. In der angesäuerten Aufschlusslösung wurde das Chlorid

⁶³⁾ Vgl. dazu F. Arndt und J. Amende, Angew. Chem. **43**, 444 (1930) und F. Arndt und H. Scholz, Angew. Chem. **46**, 47 (1933).

gravimetrisch bestimmt.

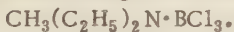
Einwaage	110,1 mg	113,3 mg
Auswaage AgCl	186,7 mg	192,8 mg
Chlorgehalt	41,95 %	42,09 %

Berechnet für $C_6H_5CH_2(CH_3)_2N \cdot BCl_3$ ($M = 252,40$) 42,14% Cl.

Das Trichlor-dimethyl-benzyl-borazan ist löslich in Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran und Benzol. Es wird weder von kaltem, noch von siedendem Wasser gelöst oder angegriffen, auch nicht bei Zusatz von HNO_3 .

Ergebnis: Durch Vereinigung von BCl_3 und $N(CH_3)_2CH_2C_6H_5$ entsteht das Trichlor-dimethyl-benzyl-borazan. Es ist auch bei Siedetemperatur gegen Wasser und Alkohol beständig.

Versuch 34: Darstellung des Trichlor-methyl-diäthyl-borazans



Durchführung: In eine Falle wurden 7,0 g (= 60 mmol) Bortrichlorid einkondensiert, dann bei -60° 3,5 g (= 40 mmol) Methyl-diäthylamin eingetropft und schliesslich das überschüssige BCl_3 zurückdestilliert. Das Reaktionsprodukt war fast weiss. Es wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden farblose, nadelige Kristalle vom Smp. $87,5-88^\circ$ erhalten.

Ausbeute: 5,4 g (= 65,7%)

Chlorbestimmung: Die Proben wurden in der PARR-Bombe aufgeschlossen und die Aufschlusslösungen nach VOLHARD titriert.

Einwaage	110,9 mg	126,8 mg
Vorlage 0,1n $AgNO_3$	20,00 ml	30,00 ml
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	3,95 ml	11,50 ml
Chlorgehalt	51,32 %	51,73 %

Berechnet für $CH_3(C_2H_5)_2N \cdot BCl_3$ 52,05 % Cl.

Das Borazan wird weder von kaltem, noch von heissem Wasser angegriffen. Es ist in Wasser nicht merklich löslich, löslich in Methanol, Äthanol und Tetrahydrofuran.

Ergebnis: Durch Vereinigung von BCl_3 und $NCH_3(C_2H_5)_2$ entsteht das Trichlor-methyl-diäthyl-borazan. Es ist auch beim Erhitzen gegen Wasser und Alkohol beständig.

Versuch 35: Darstellung des Trichlor-dimethyl- β -chloräthyl-borazans



Durchführung: 5,0 g (= 46,5 mMol) Dimethyl- β -chloräthylamin wurden aus dem dazugehörigen Hydrochlorid ⁶⁴⁾ in Freiheit gesetzt und zur Vermeidung einer Piperazinbildung unmittelbar in das Reaktionsgefäß eindestilliert, in dem 8,8 g (= 75 mMol) BCl_3 , auf -60° gekühlt, vorgelegt waren. Nach beendeter Umsetzung wurde das überschüssige Bortrichlorid abdestilliert. Das Rohprodukt war farblos. Es wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden feine, farblose Kristallnadeln vom Smp. $90-91^\circ$ erhalten.

Ausbeute: 4,0 g (= 38%).

Chlorbestimmung: Die eingewogene Substanz wurde durch Aufkochen mit verdünnter HNO_3 in Lösung gebracht und das Chlorid mit AgNO_3 gefällt und gravimetrisch bestimmt.

Einwaage	203,9 mg
Auswaage AgCl	378,6 mg
Gehalt an hydrolysierbarem Chlor	45,93 %.

Für $\text{ClC}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ ($M = 224,78$) berechneter Gehalt an Bor-gebundenem Chlor: 47,32%.

Das Borazan ist in kaltem Wasser unlöslich und wurde auch von siedendem Wasser nicht erkennbar angegriffen, erst auf Zugabe von konz. HNO_3 löste es sich unter Hydrolyse. Es ist löslich in Methanol, Äthanol und Aceton.

Ergebnis: Durch Vereinigung von BCl_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ entsteht das Trichlor-dimethyl- β -chloräthyl-borazan. Dieses wird durch Erhitzen in Gegenwart von Säure hydrolysiert.

Versuch 36: Darstellung des Hexachlor-tetramethyl-äthylendiborazans.



Das zur Darstellung benötigte Tetramethyl-äthylendiamin wurde nach zwei Methoden bereitet: Einmal durch Methylieren von Äthylendiammoniumsulfat mit Paraformaldehyd ⁶⁴⁾ (1) und zum andern aus Äthylendibromid und Dimethylamin ⁶⁵⁾ (2). Keine der beiden Darstellungsweisen verlief befriedigend.

⁶⁴⁾ Nach einer Vorschrift von

W. Hanhart und C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1927, 1010.

⁶⁵⁾ M. Freud und H. Michaels, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 1385 (1897).

Die hier zitierte Umsetzung wurde von uns insofern modifiziert, als wir das Erhitzen der alkoholischen Lösung im Bombenrohr durch Rückflusskochen, wie es sich bei der entsprechenden Darstellung anderer Dimethyl-alkylamine bewährt hatte, ersetzten.

Erste Durchführung: 6,44 g (= 55,5 mMol) Tetramethyl-äthylendiamin, nach (1) hergestellt, wurden langsam in das in einer Falle vorgelegte auf -65° gekühlte, überschüssige Bortrichlorid eingetropft. Die Reaktion war auch bei dieser Temperatur noch sehr heftig. Das sich an den Gefäßwänden abscheidende Reaktionsprodukt war farblos, das sich am Boden absetzende braun. Das nicht umgesetzte BCl_3 wurde zurückkondensiert und durch Zurückwiegen der Ampulle der Verbrauch zu 11,0 g (= 93,7 mMol) BCl_3 bestimmt. Der für das erwartete Umsetzungsverhältnis Diamin : Bortrichlorid = 1 : 2 zu geringe Verbrauch an BCl_3 lässt sich mit dem Vorhandensein unvollständig methylierter Anteile des Äthylendiamins erklären.

Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Wasser bis zum Ausbleiben der Chloridreaktion im Waschwasser digeriert. Nach dem Trocknen verblieb ein fast farbloses Pulver. Im Waschwasser wurde nach dem Alkalisieren Amin gefunden - eine Tatsache, die wiederum auf die Anwesenheit nicht-tertiärer Diamine im Ausgangsmaterial hinweist.

Zweite Durchführung: In einem anderen Ansatz wurden 5,0 g (= 43,0 mMol) Tetramethyl-äthylendiamin, nach (2) hergestellt, in 30 ml Petroläther vorgelegt und das Bortrichlorid bis zur vollständigen Umsetzung eingeleitet. Dabei setzte sich ein feinkristalliner Niederschlag ab. Der Petroläther wurde mitsamt dem überschüssigen BCl_3 abdestilliert. Es blieb ein farbloses, stäuben- des Pulver zurück. Dieses wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heissem Acetonitril umkristallisiert. Das Produkt wurde mit Äther gewaschen, es war farblos und feinkristallin. Beim langsamen Erhitzen zersetzte es sich bei $210-230^{\circ}$ unter starker Verfärbung, ohne eigentlich zu schmelzen. Rasch erhitzt zeigte es einen Smp. $239-240^{\circ}$.

Ausbeute: 7,5 g (= 50%).

Chlorbestimmung: Die eingewogene Probe wurde jeweils in der PARR-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen und das Chlorid in der Aufschlusslösung titriert.

Einwaage	136,0 mg	108,8 mg	121,6 mg	94,7 mg
Vorlage 0,1n AgNO_3 (+) f = 1,023)	30,00 ml	20,00 ml	40,00 ml +)	25,00 ml +)
Verbrauch 0,1n NH_4SCN	7,40 ml	1,87 ml	19,70 ml	10,10 ml
Chlorgehalt	58,92 ‰	59,08 ‰	61,88 ‰	57,96 ‰
Mittelwert	59,46 ‰			

Berechnet für $[-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3]_2$ (M = 350,59) 60,68‰ Cl.

Das Hexachlor-tetramethyl-äthylen-diborazan ist in Wasser, Äthanol, Benzol, Äther und Trichloräthylen auch in der Wärme praktisch unlöslich, etwas

bis mässig löslich in Tetrahydrofuran, Aceton, Äthylacetat, Eisessig, Äthylen-glykol, Chloroform und Nitromethan und gut in Acetonitril und Dimethylformamid. Zur Reinigung eignet sich ausser dem Umkristallisieren aus Acetonitril ein Auflösen in warmem Dimethylformamid, Versetzen der Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und Kühlen. Auch in diesem Fall wird das Borazan feinkristallin erhalten.

Es wurde versucht, das Molekulargewicht des Borazans ebullioskopisch in Nitromethan zu bestimmen. Die anfänglich viel zu hohen, bei längerem Kochen langsam absinkenden Werte für die Siedepunkterhöhung, ebenso das schliessliche Trübwerden der Lösung deuten auf eine Zersetzung des Borazans in siedendem Nitromethan hin. Feuchtigkeit kommt dabei als Ursache nicht in Frage, da das Nitromethan zweimal über P_4O_{10} destilliert worden war. Auch in siedendem Dimethylformamid wurde eine Zersetzung beobachtet; es entstand ein feinkristalliner, wasserlöslicher Niederschlag.

Von Wasser und verdünnten Säuren wird das Borazan auch beim Kochen nicht erkennbar angegriffen. Mit einer Silbernitratlösung gibt es wie das Trichlor-trimethyl-borazan erst beim Erhitzen eine deutliche Chloridreaktion.

Ergebnis: Aus Tetramethyl-äthylendiamin und überschüssigem Bortrichlorid entsteht das Hexachlor-tetramethyl-äthylen-diborazan. Es ist im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Borazanen nur mehr in einigen besonders polaren Solvenzien (Acetonitril, Dimethylformamid, Nitromethan) gut löslich und lässt sich auch nur in Form eines feinkristallinen Pulvers gewinnen. Es ist hydrolysebeständig, auch beim Erhitzen und in Gegenwart von Säure. Dagegen tritt beim Kochen in Nitromethan oder Dimethylformamid offenbar thermische Zersetzung ein.

VI. Reaktionen des Trijod-borazans $(CH_3)_3N \cdot BJ_3$

Versuch 37: Die I_2 -katalysierte Alkoholyse von $(CH_3)_3N \cdot BJ_3$.

Bei den Versuchen zur Reinigung des aus $Me_3N \cdot BF_3$ und AlJ_3 dargestellten $Me_3N \cdot BJ_3$ (vgl. Versuch 5) hatten sich Hinweise dafür ergeben, dass die Alkoholyse des Jodborazans durch elementares Jod, das als Verunreinigung vorhanden ist, katalysiert wird. Der folgende Versuch sollte die Beobachtungen überprüfen.

Durchführung: Eine durch Sublimation gereinigte Probe $Me_3N \cdot BJ_3$ wurde in Methanol gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Beim probeweisen Entzünden brannte das absiedende Methanol farblos ab. Auch nach halbstündigem Kochen der Lösung am Rückflusskühler war in einer Probe abdestillierten Methanols kein Borsäuretrimethylester nachzuweisen. Die Lösung wurde daraufhin mit einem

Kriställchen Jod versetzt. Bei neuerlichem Erhitzen war nun die Flamme des ab-siedenden Methanols sofort intensiv grün gefärbt.

Ergebnis: Während reines Trijod-trimethyl-borazan durch Kochen in Methanol nicht angegriffen wird, tritt in Gegenwart von elementarem Jod augenblicklich Solvolyse ein.

Versuch 38: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}\text{J}_3$ mit J_2 .

Das Ergebnis des voranstehenden Versuches legte das Auftreten eines leicht solvolysierbaren Komplexes zwischen $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{B}\text{J}_3$ und J_2 nahe. Durch Zusammenbringen der Komponenten im nicht solvolysierenden Medium sollte gezeigt werden, ob ein solcher fassbar ist.

a) Umsetzung in benzolischer Lösung

Durchführung: Das Trijod-trimethyl-borazan wurde in wenig trockenem Benzol gelöst und mit überschüssiger benzolischer Jodlösung versetzt. Nach einigem Stehen im verschlossenen Gefäß setzte sich aus der Lösung ein schwarzer Niederschlag ab. Er wurde durch eine geschlossene Fritte abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Die erhaltene Substanz war von krümeliger Beschaffenheit und schwarz; an die Luft gebracht bildete sie Jodwasserstoffnebel. Von Wasser wurde sie unter Entstehung einer braunen Lösung zersetzt. Die Hydrolyselösung enthielt der qualitativen Analyse zufolge Amin, Borsäure, Jodid und Jod.

b) Umsetzung in der Gasphase

Durchführung: In ein an die Vakuumapparatur angeschlossenes waagrechtes Rohr wurden hintereinander trockene Jodkristalle und ein Porzellanschiffchen mit feingepulvertem Trijod-trimethyl-borazan eingebracht. Das Rohr wurde evakuiert und durch vorsichtiges Erwärmen des Jods ein Strom Joddampf über das Borazan geleitet. Dieses - ursprünglich farblos - färbte sich dabei zunehmend dunkler braun. Nach beendetem Überleiten wurde der Reaktionsraum auf $75-80^\circ$ erwärmt. Dabei sublimierte elementares Jod ab, im Schiffchen blieb ein braunschwarzes Pulver zurück. Beim Erhitzen mit der freien Flamme begann auch dieses zu sublimieren. Das sich an den kälteren Teilen der Rohrwandung in Form kleiner glitzernder Kristalle ansetzende Sublimat war zunächst braun, die letzten Anteile jedoch farblos. Durch mehrmaliges Weitersublimieren längs des Rohres wurden die Kristalle rein weiss erhalten. In der nachgeschalteten Kühlfalle hatte sich Jod abgeschieden. Smp. des Sublimats $220-221^\circ$; Mischschmelzpunkt mit der Ausgangsverbindung $219,5-221^\circ$.

Kristalle von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{B}\text{J}_3$ färbten sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod im evakuierten System bei Raumtemperatur schon innerhalb einer Stunde intensiv braun.

Ergebnis: Trijod-trimethyl-borazan vereinigt sich mit elementarem Jod reversibel zu einer schwarzbraunen Anlagerungsverbindung. Diese ist in Benzol schwerlöslich und fällt deshalb beim Zusammengeben der benzolischen Lösungen der Komponenten aus. Durch Vakuumsublimation wird sie wieder zerlegt. Von Wasser wird sie momentan hydrolysiert.

Versuch 39: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit JCl .

Der Versuch sollte zeigen, ob sich auch das Jodchlorid wie das elementare Jod an das Trijod-trimethyl-borazan anzulagern vermag und gegebenenfalls über den Zerfall des Komplexes zu einer J-Substitution am Borazan führt.

Durchführung: In 25 ml trockenem Schwefelkohlenstoff wurden 1,00 g (= 2,22 mmol) Trijod-trimethyl-borazan eingetragen. Die Borazankristalle lösten sich nur zum Teil. In diesen Ansatz wurden 30,0 ml (= 6,84 mmol) Jodmonochlorid eingetropft. Schon mit den ersten Tropfen färbte sich die Lösung durch das entstehende Jod violett. Nach Zugabe der gesamten Menge JCl und einstündigem Rühren war der Bodenkörper vollständig aufgelöst. Über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt hatten sich aus der Lösung kleine Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und durch gelindes Erwärmen am Wasserstrahlvakuum von anhaftendem Jod befreit, schliesslich mit verdünnter Natronlauge gewaschen und getrocknet wurden; Smp. 235° . Durch Aufarbeiten der Mutterlauge wurde eine weitere kleine Menge der Substanz erhalten.

Gesamte Rohausbeute: 0,37 g.

Aus Alkohol umkristallisiert war die Substanz farblos, ihr Smp. 242° , Mischschmelzpunkt mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ $242\text{--}243^\circ$. Die qualitative Analyse einer mit konz. Schwefelsäure zersetzten Probe ergab die Anwesenheit von Bor, Amin und Chlor und die Abwesenheit von Jod. Die für eine quantitative Umsetzung des Trijod- in das Trichlor-trimethyl-borazan theoretisch zu erwartende Ausbeute betrug 0,39 g.

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ setzt sich mit JCl in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur glatt zu $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und J_2 um.

Versuch 40: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ mit Mg .

Das Tribrom-trimethyl-borazan reagierte nicht mit Magnesium (Versuch 28). Bei der im allgemeinen grösseren Reaktionsfähigkeit des Trijod-trimethyl-borazans erschien es angezeigt, den Versuch mit diesem zu wiederholen.

Durchführung: In einem mit Rückflusskühler und Magnetrührer ausgerüsteten Kölbchen wurde eine Lösung von ca. 1 g Trijod-trimethyl-borazan in 15 ml absolutiertem Tetrahydrofuran mit Magnesiumspänen zwei Tage lang zum Sieden erhitzt. Dabei war keine Veränderung zu beobachten. Auch bei Verwendung von mit Jod aktiviertem Magnesium blieb eine Reaktion aus. Auf Abdestillieren des Lösungsmittels aus der abdekantierten Lösung wurde die Ausgangssubstanz unverändert zurückerhalten.

Ergebnis: Auch Trijod-trimethyl-borazan reagiert in siedendem Tetrahydrofuran nicht mit Magnesium.

Versuch 41: Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}\text{I}_3$ mit Ag.

Wiederholung des vorstehenden Versuchs mit Silberspänen anstelle von Magnesium.

Durchführung: In gleicher Weise wie im vorstehenden Versuch wurde eine Lösung von 1 g Trijod-trimethyl-borazan in Tetrahydrofuran mit Silberspänen 6 Stunden lang gekocht. Eine Reaktion blieb aus, die Silberfitter blieben blank und das Borazan wurde unverändert zurückerhalten.

Ergebnis: Trijod-trimethyl-borazan reagiert in siedendem Tetrahydrofuran nicht mit Silber.

VII. Reaktionen des Trichlor-boroxans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$

Versuch 42: Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Mg.

Der Versuch sollte Auskunft geben über das Verhalten eines Halogenboroxans gegen Magnesium (Halogen-borazane reagierten nicht mit Magnesium, Versuche 28 und 40).

Durchführung: 2,6 g BCl_3 wurden unter Kühlung in 20 ml Äther gelöst und die Lösung des Boroxans mit 0,5 g Magnesiumspänen erwärmt (Badtemperatur zur Vermeidung einer Ätherspaltung im Höchstfall 40°). Nach 5 Std. war noch keine Reaktion zu erkennen. Zur Aktivierung wurde daraufhin ein Kriställchen Jod eingeworfen. Die zunächst einsetzende Reaktion flaute bald wieder ab, die Jodfarbe verblasste dabei. Auf Zugabe weiterer kleiner Mengen Jod begann sich ein feinkristalliner gelblicher Niederschlag abzusetzen. Er wurde abgetrennt und mit Äther ausgewaschen. Er war löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung enthielt Mg und Cl; B und J waren nicht nachzuweisen. Es handelte sich demnach um MgCl_2 -Ätherat.

Versuch 43: Umsetzung von $(C_2H_5)_2O \cdot BCl_3$ mit Mg und J_2 .

Die durch den voranstehenden Versuch aufgezeigte Reaktion zwischen diesen drei Komponenten wurde mit einer stöchiometrischen Menge Jod wiederholt.

Durchführung: In einem mit Tropftrichter, Rührwerk und Rückflusskühler ausgestatteten Kolben wurden 60 ml Äther in dem 3,86 g BCl_3 gelöst waren mit 4,8 g Magnesiumspänen vorgelegt und unter Erwärmen und Rühren 6,35 g J_2 in 50 ml Äther zugetropft. Die Mengen entsprachen einem Molverhältnis $\ddot{A}t_2O \cdot BCl_3 : J_2 = 4 : 3$ und einem Überschuss an Magnesium.

Die zugetropfte Jodlösung entfärbte sich zunächst rasch und es bildete sich ein heilbrauner, kristalliner Niederschlag. Nach beendeter Zugabe war die Lösung braun gefärbt; der Niederschlag verschmierte sich nun innerhalb kürzester Zeit zu einer braunen viskosen Masse. Die abdekantierte Ätherlösung hinterliess beim Destillieren nur einen geringen Kolbenbeschlag. Die braune Masse zeigte ausgeprägt den für Boralkyle charakteristischen Geruch.

Ergebnis: der Versuche 42 und 43: Trichlor-diäthyl-boroxan setzt sich mit Magnesium nur in Gegenwart von Jod um; dabei entsteht $MgCl_2$ -Ätherat. Bei Anwendung grösserer Jodmengen tritt nach beendeter Jodzugabe in einer Folge-reaktion Alkylierung des Bors ein.

Versuch 44: Umsetzung von $(C_2H_5)_2O \cdot BCl_3$ mit MgJ_2

zur Bestätigung der als Teilschritt der voranstehenden Umsetzung angenommenen Jodierung des Boroxans durch MgJ_2 -Ätherat.

Durchführung: 4,2 g (10 mmol) Magnesiumjodid-Diätherat wurden mit einer Boroxanlösung aus 1,1 g (10 mmol) BCl_3 und 50 ml Äther versetzt. Beim Stehen über Nacht bildete sich eine schwach gelb gefärbte kristalline Fällung. Diese wurde abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und war dann vollkommen farblos. Der qualitativen Analyse zufolge enthielt sie Mg und Cl, aber kein B und J.

Auswaage 1,6 g das sind 95% der theoretisch zu erwartenden
10 mmol $MgCl_2$ -Ätherat.

Das durch etwas Jod braun gefärbte Filtrat wurde destilliert. Bei 72° wurde eine kleine Fraktion erhalten, die in Wasser unlöslich war und mit Silbernitrat eine Fällung von AgJ gab.

Bei der Aufarbeitung eines grösseren gleichen Ansatzes wurden nach zweimaliger Fraktionierung der Reaktionslösung über eine kleine Kolonne die Hauptfraktionen bei $74-77^\circ$ und 117° (715 mm) erhalten und als $\ddot{A}tJ$ bzw. $B(O\ddot{A}t)_3$ identifiziert.

Ergebnis: MgJ_2 -Ätherat setzt sich mit Trichlor-diäthyl-boroxan unter Halogen-austausch um. Anstelle eines Jodboroxans werden dessen Zersetzungsprodukte $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ erhalten.

Versuch 45: Umsetzung von BCl_3 mit MgJ_2 in Schwefelkohlenstoff.

Es galt festzustellen, ob sich die Umhalogenierung mit MgJ_2 auch auf nicht an Äther gebundenes Bortrichlorid übertragen lässt.

Durchführung: 1,39 g (5 mMol) ätherfreies MgJ_2 wurden in 50 ml trockenem Schwefelkohlenstoff in einer Schüttelflasche suspendiert und mit 0,58 g (5 mMol) in Schwefelkohlenstoff gelöstem BCl_3 versetzt. Die überstehende Lösung färbte sich dabei schwach violett. Die Flasche wurde 18 Std. lang unter Lichtabschluss geschüttelt. Der danach abgetrennte Bodenkörper war praktisch unverändert und enthielt insbesondere keine nennenswerten Mengen Chlorid.

Versuch 46: Umsetzung von BCl_3 mit MgJ_2 in Acetonitril.

Wiederholung des vorstehenden Versuches. In CH_3CN bildet das Reaktionsgemisch eine homogene Phase.

Durchführung: 1,39 g (5 mMol) MgJ_2 wurden in Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 0,79 g (5 mMol) $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$ in Acetonitril versetzt. Ausser einer sofortigen Braunfärbung zeigte der Ansatz auch nach wochenlangem Aufbewahren im Dunkeln keine Veränderung, insbesondere keinen Niederschlag. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit CS_2 digeriert. Die Lösung wurde mit Quecksilber geschüttelt und das Lösungsmittel abgesaugt. In dem geringfügigen Rückstand war weder Bor noch Jod nachzuweisen.

Ergebnis: der Versuche 45 und 46: In CS_2 oder CH_3CN als Reaktionsmedium findet keine Umsetzung von BCl_3 mit MgJ_2 statt.

Die folgenden drei Versuche dienten der Feststellung, ob sich die Reaktion von MgJ_2 -Ätherat mit Trichlor-boroxan auch auf ätherische Lösungen anderer Halogenide (BF_3 , SiF_4 , SiCl_4) übertragen lässt.

Versuch 47: Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ mit MgJ_2 .

Durchführung: Die ätherischen Lösungen von 2,5 g (etwa 6 mMol) MgJ_2 -Diätherat und 0,6 g (etwa 4 mMol) $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ wurden in einem Kölbchen vermischt und verschlossen aufbewahrt. Der Ansatz trübte sich sofort; das sich abscheidende schwere gelbliche Öl war über Nacht durchkristallisiert. Der abgetrennte, mit Äther gewaschene und von anhaftendem Äther befreite Niederschlag war hellbraun und wog 0,517 g. Er war wasserlöslich und enthielt Magnesium, Fluorid und Jodid.

Beim Versetzen mit Wasser wurde Jod in Freiheit gesetzt, das vorher mit Äther oder CCl_4 nicht zu extrahieren war. Beim Erhitzen destillierte Äther und Jod ab, schliesslich blieb als farbloses, in Wasser und verdünnten Säuren weitgehend unlösliches Pulver MgF_2 , mit Magnesiumjodid bzw. -oxyjodid verunreinigt, zurück.

Versuch 48: Umsetzung von SiF_4 mit MgJ_2 .

Durchführung: 0,85 g (2 mMol) MgJ_2 -Diätherat wurden in Äther gelöst und mit einem geringen Überschuss einer ätherischen SiF_4 -Lösung (20 ml 0,053m) versetzt. Das Reaktionsgemisch trübte sich augenblicklich, es entstand eine zuerst ölige, dann kristalline Fällung, die nach zweitägigem Stehen abgetrennt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Auswaage: 0,328 g eines feinen, hellbraunen Pulvers. Es entsprach im wesentlichen der schon im vorstehenden Versuch erhaltenen Substanz: es enthielt Magnesium, Fluorid und Jodid, beim Versetzen mit Wasser wurde Jod frei. Erhitzt, wurde es weiss, schliesslich grau und verlor fast $\frac{2}{3}$ seines Gewichts, zurück blieb wiederum unlösliches MgF_2 .

Versuch 49: Umsetzung von SiCl_4 mit MgJ_2 .

Durchführung: 0,34 ml (3 mMol) SiCl_4 wurden in 10 ml Äther und 2,5 g (knapp 6 mMol) MgJ_2 -Diätherat in 40 ml Äther gelöst und die Lösungen in einem Kölbchen vereinigt. Die Mischung trübte sich sofort und schied ein braunes Öl ab, das nach 2 Tagen auf Unterkühlung mit Trockeneis kristallisierte. Nach 8 Tagen wurde der inzwischen vermehrte Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Auswaage: 1,520 g brauner Kristalle. Sie enthielten Magnesium, Chlorid, Jodid und Jod. Beim Erhitzen im Vakuum verlor die Substanz 68% ihres Gewichts, Äther und Jod destillierten ab. Der farblose Rückstand enthielt noch Magnesium, Chlorid und Jodid.

Ergebnis der Versuche 47 bis 49: Ätherische Lösungen von BF_3 , SiF_4 und SiCl_4 reagieren mit MgJ_2 unter Halogenaustausch.

Versuch 50: Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4 .

Durch die Einwirkung des Silbersulfats sollte das Chlor im Trichlor-diäthyl-boroxan durch Sulfatreste ersetzt werden.

Die ätherische Lösung des Diäthyläther-bortrichlorids wurde durch Einleiten von BCl_3 in absoluten Äther bei -5° hergestellt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Hydrolyse eines aliquoten Teils und acidimetrische Titration des entstehenden HCl .

Anordnung: Kolben mit Tropftrichter und Rührwerk, gegen Licht abgeschirmt.

Durchführung: 20 g feingepulvertes Ag_2SO_4 , in 20 ml absolutem Äther suspendiert, wurden unter Eiskühlung mit 50 ml einer 0,740molaren Lösung von $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ in Äther versetzt. Die Mengen entsprechen einem 15proz. Überschuss an Ag_2SO_4 über das stöchiometrische Molverhältnis 3 : 2 hinaus. Der Ansatz wurde 2 Tage lang bei 22° intensiv gerührt. Mit fortschreitender Reaktion verklumpte der zunächst pulvrige Bodenkörper mehr und mehr.

Die überstehende Ätherlösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss abgetrennt und im Vakuum zunächst aus einem Bad von 20° destilliert. Dabei blieb wenig einer gelben, öligen Flüssigkeit zurück, die in Wasser leicht und mit stark saurer Reaktion löslich war und die der qualitativen Analyse zufolge Bor und Sulfat enthielt. Bei einer Badtemperatur von 40° begann daraus im Vakuum ein farbloses Destillat überzugehen. Entzündet brannte es mit grüner Flamme. Es löste sich nur zum Teil in Wasser; das Hydrolysat reagierte nur schwach sauer. Der wasserunlösliche Anteil liess sich an Hand des Brechungsindex als Diäthylsulfat identifizieren:

n_D^{27} gemessen	1,3972
Literaturwert	1,3970 ($n_D^{18} = 1,4010$ näherungsweise auf Messtemperatur extrapoliert: $-9 \cdot 0,00045$ +))

Der geringe Destillationsrückstand war fest, weiss, wasserlöslich und enthielt Bor und Sulfat.

Ergebnis: Ag_2SO_4 substituiert das Chlor des Boroxans gegen Sulfat. Das Substitutionsprodukt ist nur zum kleinen Teil ätherlöslich. Der ätherlösliche Anteil ist eine ölige Flüssigkeit, die oberhalb 40° im Vakuum in Diäthylsulfat, Borsäureester und ein festes Borsulfat zerfällt.

Versuch 51: Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4 , Versuch einer Extraktion des Reaktionsproduktes.

Durchführung: Die Umsetzung erfolgte in gleicher Weise wie beim vorhergehenden Versuch, jedoch, um die Verklumpung des Bodenkörpers hintanzuhalten, in grösserer Verdünnung. 50 g Ag_2SO_4 , in 150 ml Äther suspendiert, wurden mit 100 ml der 0,740molaren Diäthyläther-bortrichlorid-Lösung versetzt. Während der 22 Std. Reaktionszeit wurden weitere 4 Portionen zu je 10 g Ag_2SO_4 einge-

+) aus mehreren Literaturangaben gemittelter Temperaturkoeffizient des n_D , Diäthylsulfat: $-0,00045 \text{ Grad}^{-1}$.

tragen. Die nunmehr chloridfreie Lösung wurde dekantiert, bei Zimmertemperatur im Vakuum stark eingengt und unter Feuchtigkeitsausschluss in ein Mikrogefäß einfiltriert. Der abdestillierte Äther enthielt Diäthylsulfat. Die Restlösung wurde während mehrerer Stunden im Vakuum auf einer Temperatur von 20° gehalten, bis nichts Flüchtiges mehr überging. Die verbleibende, gelb-braune Flüssigkeit wurde in ein dünnwandiges Wägekölbchen eingesogen.

Auswaage 1002,7 mg

Analyse: Das Kölbchen wurde unter 100 ml Wasser zerdrückt. Die Substanz hydrolysierte vollständig. Die Lösung wurde filtriert und auf 250 ml aufgefüllt. Zur Borbestimmung wurden 2 Proben zu 50 ml entnommen, gegen Methylrot neutralisiert und nach Mannit-Zusatz gegen Phenolphthalein titriert.

Verbrauch 0,1n NaOH ($f = 0,9805$) 2,00 ml; 1,88 ml.

Das entspricht einem Borgehalt der Lösung von 0,95 mMol. Sulfat wurde in einer 100 ml Probe gravimetrisch bestimmt.

Auswaage 40,8 mg Ba_2SO_4

Das entspricht einem Sulfatgehalt der Lösung von 0,44 mMol. Daraus errechnet sich ein Molverhältnis

Bor : Sulfat = 2,00 : 0,93.

Der hier erfasste Borgehalt des ätherlöslichen Anteils des Reaktionsproduktes beträgt nur $0,95/0,74 = 1,3\%$ des als BCl_3 eingesetzten.

Extraktionsversuch: Der abgetrennte Bodenkörper des Ansatzes wurde zweimal mit absolutem Äther digeriert, um noch anhaftende Reaktionslösung zu entfernen, und dann in einer SOXHLET-Anordnung bei 350 mm Druck und einer Badtemperatur von 15° 2 Tage lang mit Äther extrahiert. Im Extraktionsäther war kein Sulfat nachzuweisen. Auf Abdestillieren des Äthers blieb eine minimale Menge Festsubstanz als Kolbenbeschlag zurück, in der lediglich Bor nachzuweisen war.

Ergebnis: Der ätherlösliche Teil des Substitutionsproduktes enthält Bor und Sulfat im Verhältnis von rund 2 : 1. Der im Bodenkörper anfallende Teil wird von Äther bei Temperaturen unter 15° weder gelöst noch angegriffen.

Versuch 52: Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4 , thermische Zersetzung des Reaktionsproduktes.

Die Zersetzung der im Bodenkörper anfallenden unlöslichen Hauptmenge des Substitutionsproduktes sollte Aufschluss über Zerfall und Zusammensetzung liefern.

Durchführung: 50 ml einer 0,799molaren Lösung von $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ in Äther wurden mit 100 ml Äther verdünnt und mit 20 g Ag_2SO_4 versetzt. Der Ansatz wurde bei 20° kräftig gerührt und nach und nach weitere 25 g Ag_2SO_4 eingetragen. Nach 48 Stunden war die überstehende Lösung chloridfrei; sie wurde abdekantiert. Der Bodenkörper wurde mehrmals mit frischem Äther ausgewaschen und zuletzt der anhaftende Äther im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Sodann wurde eine gewogene kleine Falle als Vorlage geschaltet und der Kolben mit dem trockenen Rückstand am Vakuum im Wasserbad erwärmt. Bei einer Badtemperatur von 40° gingen die ersten Anteile eines Destillates über. Nach 2 Tagen bei 70° , zuletzt 100° war die Zersetzung vollständig. In der Falle fand sich nach dem Auftauen eine farblose Flüssigkeit, die sich bei der Destillation als einheitlich erwies und sich als Diäthylsulfat identifizieren liess.

Auswaage 3,3039 g

gemessen Smp. -25° ; Sdp._{1,4} 95° ; n_D^{27} 1,3974.

Literaturwerte Smp. $-24,5^\circ$; Sdp._{1,5} 96° ; 1,3970.

Die Zersetzung des ätherunlöslichen Reaktionsproduktes im Bodenkörper lieferte also auf die eingesetzten $50 \cdot 0,799 = 39,95$ mMol $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$
 $3303,9 : 154,19 = 21,43$ mMol $\text{Ät}_2\text{SO}_4$, oder auf
 2 Mol $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ 1,073 Mol $\text{Ät}_2\text{SO}_4$

Ergebnis: Der unlösliche Anteil des Substitutionsproduktes zersetzt sich im Vakuum bei Temperaturen über 40° langsam. Als einziges flüchtiges Zersetzungsprodukt wird Diäthylsulfat erhalten und zwar etwas mehr als 1 Mol für je 2 Mol eingesetztes Boroxan.

Versuch 53: Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ mit Ag_2SO_4 ,
 Hydrolyse des Reaktionsproduktes.

Durch Analyse der Hydrolyselösung soll die Zusammensetzung des unlöslichen Substitutionsproduktes ermittelt werden.

Umsetzung: 40 ml einer 0,654molaren Lösung von $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ wurden mit 100 ml absolutem Äther verdünnt, gekühlt, gerührt und portionsweise mit insgesamt 23 g Ag_2SO_4 versetzt. Nach 20 Std. Reaktionszeit war die Lösung chloridfrei. Der krümelige Bodenkörper wurde möglichst vollständig in eine geschlossene Fritte überführt, dort zweimal mit Äther digeriert und schliesslich im Vakuum vom Äther befreit.

Auswaage 25,43 g.

Die gesamte erhaltene Substanz wurde mit ausgekochtem, destilliertem Wasser mehrmals digeriert und die Lösung auf 250 ml aufgefüllt. Der Rückstand bestand nur mehr aus AgCl.

Sulfatbestimmung: Das in der Analysenlösung enthaltene Sulfat stammte einerseits aus der Hydrolyse des ätherunlöslichen Substitutionsproduktes, andererseits aus dem überschüssigen Ag_2SO_4 . Zur Ermittlung dieses letzteren Anteils musste zunächst der Ag^+ -Gehalt der Lösung bestimmt werden. Zwei Proben zu je 10 ml wurden dazu nach VOLHARD titriert.

Verbrauch 0,1n NH_4SCN 27,08 ml; 27,12 ml.

In zwei Proben zu 25 ml wurde das Sulfat gravimetrisch bestimmt, nachdem zuvor das Silber mit HCl ausgefällt worden war.

Auswaage BaSO_4 1,3554 g; 1,3568 g.

Aus den beiden Werten berechnet sich nach

$10 \cdot \text{Auswaage } \text{BaSO}_4 [\text{mg}] / M_{\text{BaSO}_4} - 1,25 \cdot \text{Verbrauch 0,1n } \text{NH}_4\text{SCN} [\text{ml}]$

der aus der Hydrolyse der Borverbindung stammende

Sulfatgehalt der Lösung = 24,22 mMol.

Borbestimmung: In zwei Proben zu 25 ml wurde das Silber durch eine NaCl-Lösung ausgefällt und abgetrennt. Das Filtrat wurde gegen Methylrot neutralisiert und die Borsäure nach Mannit-Zusatz titriert.

Verbrauch 0,1n NaOH ($f = 0,9805$) 25,66 ml; 25,58 ml.

Borgehalt der Lösung = 25,12 mMol.

Ergebnis: Bei der Hydrolyse des im Bodenkörper anfallenden Substitutionsproduktes entstehen Borsäure und Schwefelsäure im Molverhältnis 1 : 0,96.

VIII. Zur Darstellung einiger Ausgangssubstanzen

Versuch 54: Reinigung von technischem BCl_3 .

Das verwendete Bortrichlorid wurde im allgemeinen aus BF_3 und AlCl_3 dargestellt¹⁹⁾. Zum Teil stand auch ein technisches Produkt in Stahlflaschen zur Verfügung. Dieses war stark verunreinigt und im flüssigen Zustand gelb bis orange gefärbt.

Der durch Destillation zu erzielende Reinigungseffekt war nicht befriedigend. Andererseits beobachteten wir, dass die farbgebenden Verunreinigungen bei kräf-

tigem Kühlen aus dem Bortrichlorid ausfallen.

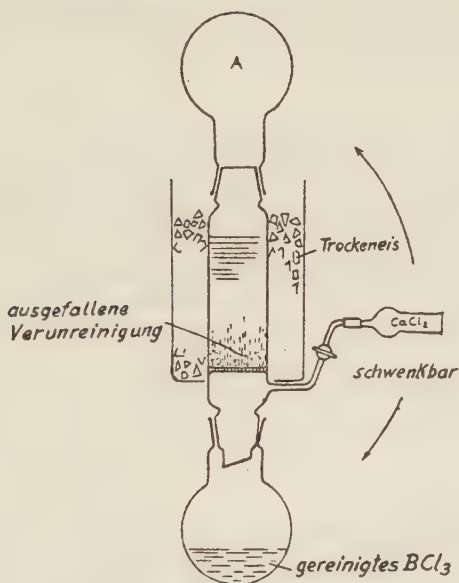


Abb. 8 Filtration von Bortrichlorid

Durchführung: Das rohe Bortrichlorid (in A, Abb. 8) wurde bis zu einem Schmelzpunkt abgekühlt, wobei eine beträchtliche Menge eines flockigen gelben Niederschlags auftrat. Durch Filtration durch eine grobporige, mit Trockeneis gekühlte Glasfritte wurde dieser abgetrennt (vgl. Abb. 8). Der Filtrationsrückstand schmolz beim Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht, zersetzte sich aber augenscheinlich unter Freisetzen von Chlor (vgl. dazu ^{66, 67, 68}). Nach dem Auswaschen mit Wasser blieb elementarer Schwefel übrig ⁶⁹). Das Bortrichlorid wurde in Ampullen eindestilliert, es war nur mehr blassgelb. Unter Zugabe einiger Tropfen Quecksilber wurde es eingeschmolzen. Nach ein- bis mehrwöchigem Aufbewahren war es vollkommen farblos.

⁶⁶) A. Stock und O. Priess, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3109 (1914).

⁶⁷) W. Kroll, Z. anorg. allg. Chem. 102, 22 (1918).

⁶⁸) W. Graff, Compt. rend. 196, 1390 (1933).

⁶⁹) vgl. dagegen G. Gustavson, Z. Chem. 14, 417 (1871), wonach BCl_3 und Schwefel bei längerem Erhitzen auf 250° nicht aufeinander einwirken.

Versuch 55: Darstellung von AlJ_3 .

Das Aluminiumjodid wurde aus den Elementen, durch Überleiten von Joddämpfen über erhitzte Aluminiumfolie in Stickstoffatmosphäre gewonnen ⁷⁰⁾.

Durchführung: Ein nach Abb. 9 beschicktes Rohr wurde mit trockenem Stickstoff gespült, der Stickstoffstrom auf ein Minimum gedrosselt, die Reaktionszone mit der freien Flamme kräftig erhitzt und das Jod durch vorsichtiges Anwärmen langsam zum Verdampfen gebracht. Die Reaktion setzte sehr zögernd ein, lief aber dann glatt weiter. Bei sorgsamem Arbeiten war das sich in der Vorlage sammelnde Produkt farblos bis hellbraun. Zur Reinigung wurde es im Vakuum abermals über erhitztes Aluminium sublimiert, wo möglich direkt in den Reaktionskolben.

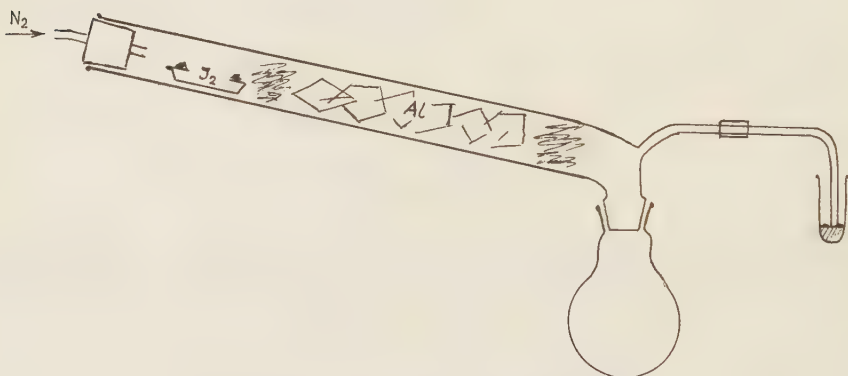


Abb. 9 Darstellung von Aluminiumjodid

Versuch 56: Darstellung von MgJ_2 .

a) Zur Darstellung des Ätherats

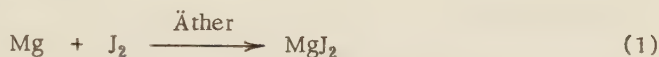
Bei der Darstellung von MgJ_2 -Diätherat durch Einwirken einer ätherischen Jod-Lösung auf Magnesiumspäne beobachteten wir eine Reaktionsbeschleunigung bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Alkylhalogenids.

Durchführung: Vier Reagenzgläser wurden jeweils mit den gleichen Mengen Magnesiumspänen, Jod und abs. Äther beschickt, drei davon ausserdem gleichzeitig mit je einem Tropfen Methyljodid, Äthylbromid bzw. Brombenzol. Bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wurden die Probe mit Methyljodid nach 51 Minuten und die mit Äthylbromid nach 1 Std. 40 Minuten farblos,

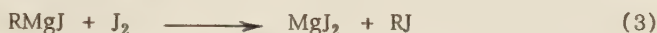
⁷⁰⁾ R. Pearson, Diplomarbeit München 1952.

während in den beiden anderen Proben auch nach 3 Std. die Jodfarbe noch nicht verblasst war.

Ergebnis: Die Reaktion:



wird durch Alkylhalogenide katalysiert. Offenbar läuft die Reaktionsfolge (2), (3):



schneller ab als (1). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt durch Schritt (2) nach Massgabe von R: sie nimmt ab in der Reihenfolge $\text{Me} > \text{Ät} > \text{C}_6\text{H}_5$.

b) Entätherung des Ätherats

Nach Angaben von W. BILTZ und G.F. HÜTTIG ⁷¹⁾ kann dem MgJ_2 -Diätherat der Äther in 5 Std. bei 230° im Hochvakuum entzogen werden. Dagegen fanden J. MEISENHEIMER und J. CASPER ⁷²⁾, dass schon bei viel niedrigerer Temperatur die Ätherabspaltung von einer Ätherspaltung begleitet wird (vgl. Abb. 10).

Durchführung: Das MgJ_2 -Diätherat lag in Form farbloser, nadeliger Kristalle vom Smp. 50° vor. 6,69 g davon wurden bei einer Badtemperatur von 40° im Ölpumpenvakuum zersetzt. Dabei zerfielen die Nadeln langsam in ein rein weisses Pulver. Das Fortschreiten der Ätherabspaltung wurde durch Wägen des Reaktionsgefässes verfolgt:

Versuchsdauer [Std.]	4	7	9	10	11	14
Gewichtsabnahme [g]	1,24	1,90	2,32	2,39	2,39	2,39

Aus der Einwaage berechnete Gewichtsabnahme: 2,33 g,
entsprechend 2 Mol Äther/Mol Ätherat.

⁷¹⁾ W. Biltz und G.F. Hüttig, Z. allg. anorg. Chem. 119, 117 (1921).

Abb. 10 gibt den Versuchsverlauf zusammen mit Angaben für andere Zersetzungstemperaturen wieder.

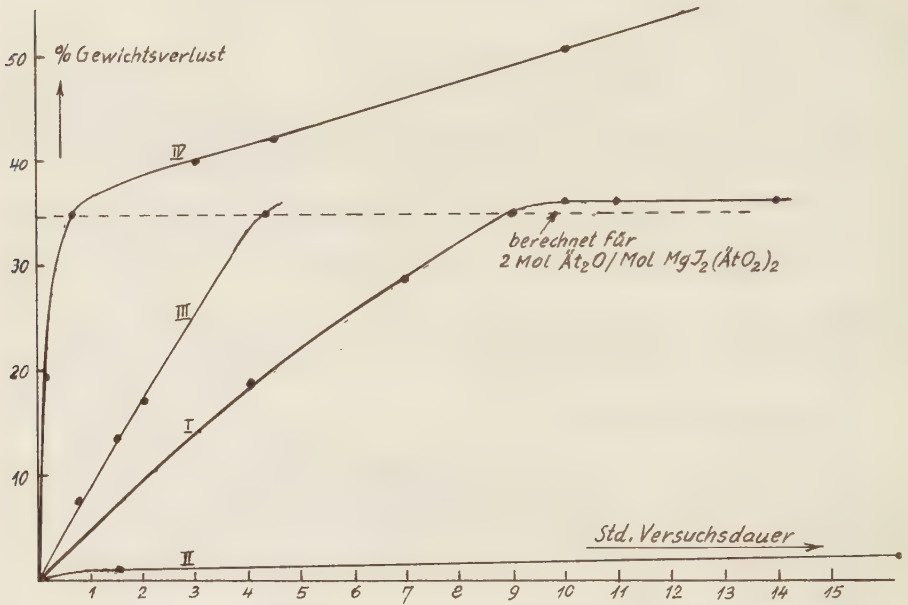


Abb. 10, Zeitlicher Verlauf der Gewichtsabnahme von MgJ_2 -Diätherat im Vakuum bei

I	40°	(Versuch 56 b)	
II	Zimmertemperatur		
III	61°		72)
IV	100°		

Ergebnis: MgJ_2 -Diätherat gibt bei 40° (unterhalb seines Schmelzpunktes) im Vakuum innerhalb von 10 Std. den Äther vollständig und ohne erkennbare Ätherspaltung ab.

⁷²⁾ J. Meisenheimer und J. Casper, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1660 (1921).

D. Zusammenfassung

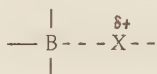
1. Es werden die möglichen Mechanismen für eine Substitution des Halogens in einem B-Trihalogen-N-trialkyl-borazan $R_3N \cdot BX_3$ diskutiert:

a) Obgleich Formulierungen von anderer Seite eine solche nahelegen, muss die Möglichkeit einer spontanen Substitution nach S_N1 auf Grund bekannter Experimentalbefunde verneint werden.

b) S_N2 -Reaktionen können aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden: Die drei an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen verwehren einem nukleophilen Agens die Annäherung an das Boratom längs den Verlängerungsgeraden der Bor-Halogen-Bindungen. Diese Ansicht wird durch Isosteriebetrachtungen erhärtet. Das andersartige Verhalten der Trihalogen-dialkyl-borazane $R_2HN \cdot BX_3$ findet dabei eine Erklärung.

c) Ein gangbarer Weg eröffnet sich in der "aktivierten S_N1 -Reaktion": Die Substitution wird durch die Polarisierung der Bor-Halogen-Bindung im Reaktionskomplex mit einem geeigneten elektrophilen Reaktionspartner eingeleitet. Eine Substitution dieser Art wird in der Arbeit in drei Fällen verifiziert: in den Umsetzungen vor allem der Fluor-borazane mit Bor- und Aluminiumhalogeniden, in den Umsetzungen der Chlor- und Brom-borazane mit Silbersalzen und in der Umsetzung des Jod-borazans mit Jodverbindungen.

Im Reaktionskomplex kommt dem austretenden Halogen Oniumcharakter zu:



Die Reaktion wird demnach ausser durch eine leichte Polarisierbarkeit des Halogens (Jodverbindung) durch die Fähigkeit des Halogens zur Ausbildung einer Oniumstruktur (Fluorverbindung) bzw. durch die spezielle Affinität des Halogens zum aktivierenden Reaktionspartner (Chlor- und Bromverbindung gegenüber Silber-Ionen) bestimmt.

2. Von den Trihalogen-trimethyl-borazanen unterliegt als einzige die Fluorverbindung $Me_3N \cdot BF_3$ der Solvolyse in protonaktiven Solvenzien. Seine äthanolische Lösung zersetzt sich langsam schon bei Raumtemperatur. Von HCl in siedendem Benzol wird es zerstört nach:



3. Trifluor-trimethyl-borazan $Me_3N \cdot BF_3$ wird durch Umsetzung mit überschüssigem Bor- oder Aluminiumhalogenid in benzolischer Lösung in das entsprechende Trihalogen-trimethyl-borazan überführt. Mit AlJ_3 entsteht dabei das

noch nicht beschriebene, die Reihe der Trihalogen-trimethyl-borazane vervollständigende Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$:



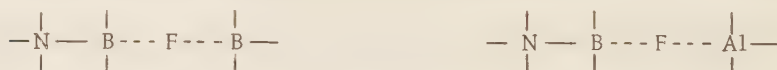
Aus Trifluor-trimethyl-borazan und BCl_3 im entsprechenden Molverhältnis entsteht das Difluorchlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_2\text{Cl}$. Damit eröffnet sich ein Weg zur Darstellung stabiler Derivate gemischter Borhalogenide.

- Die Umhalogenierung mit Aluminiumhalogeniden lässt sich unter schonenden Bedingungen auch auf weniger stabile B-Trifluor-borazane, wie das Pyridin-bortrifluorid $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ anwenden. Bei der Umsetzung mit AlCl_3 in siedendem Benzol wird das Pyridin-bortrifluorid allerdings unter Freisetzen von BF_3 zerstört.

Durch die Umsetzung von Pyridin-bortrifluorid mit AlJ_3 ist das noch nicht beschriebene Pyridin-bortrijodid zugänglich:



- Der für die unter 3. und 4. beschriebenen Umsetzungen angenommene Verlauf über einen Komplex mit einer einfachen Halogenbrücke



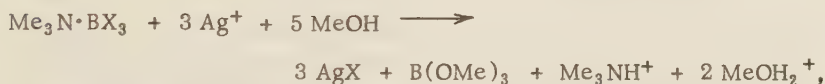
liess sich bestätigen durch die Übertragbarkeit der Reaktion auf isostere Kohlenstoffverbindungen, bei denen eine andere Möglichkeit nicht denkbar ist. So setzt sich Benzotrifluorid mit AlCl_3 unter geeigneten Bedingungen glatt zu Benzotrichlorid um:



Die Reaktion wird bei einem Überschuss an AlCl_3 und einer Reaktionstemperatur über 100° durch Sekundärreaktionen des Benzotrichlorids beeinträchtigt.

- Eine Reihe von Versuchen bestätigten das inerte Verhalten des Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazans $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ bzw. $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ gegenüber nukleophilen Agenzien (vgl. 1a) und b)). Die beiden Borazane werden durch Äthylat auch bei längerem Kochen kaum angegriffen. Trichlor-trimethyl-borazan lässt sich mit Methylmagnesiumbromid nicht alkylieren und mit Phenyllithium nicht arylieren.

7. Das Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ setzt sich mit Aluminiumhalogeniden unter Halogenaustausch um. Seine Reaktivität bleibt dabei jedoch deutlich hinter der der Fluorverbindung zurück. Aus $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und überschüssigem AlBr_3 entsteht ein Borazan der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{Br}$. Die Jodierung des Trichlor-trimethyl-borazans mit AlI_3 unter den gleichen Bedingungen verläuft noch weniger vollständig, $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ bildet mit SbCl_5 keinen bei Raumtemperatur beständigen Komplex.
8. Die Umsetzung des Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazans mit Silbernitrat in Methanol führt über den Ersatz des als Silberhalogenid austretenden Halogens durch den Methoxylrest zur Solvolyse. Bei einem Überschuss an Ag^+ -Ionen wird dabei ein entsprechender Teil des Borazans vollständig umgesetzt:

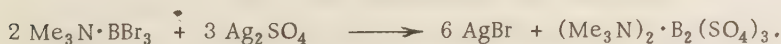


während der Rest unangegriffen bleibt. Dies findet eine Erklärung darin, dass das als Primärprodukt anzusehende Dihalogen-alkoxy-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BX}_2\text{OME}$ viel reaktionsfreudiger ist als die Trihalogenverbindung.

9. Bei der Umsetzung von Trichlor- und Tribrom-trimethyl-borazan mit der siedenden benzolischen Suspension eines feingepulverten Silbersalzes findet eine Substitution des Halogens gegen das Anion des Silbersalzes statt. Der Austausch erfolgt auch bei unterschüssigem Silbersalz in derselben Molekel jeweils vollständig, offenbar infolge des heterogenen Reaktionsablaufs.
- a) Aus $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ entsteht mit einem entsprechend grossen Überschuss an AgF Trifluor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$. Gemischte Verbindungen entstehen auch bei unvollständigem Umsatz nicht.
- b) Das aus $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und AgNO_3 entstehende Nitrato-borazan $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{NO}_3)_3$ zerfällt unter den Reaktionsbedingungen unter Freisetzen nitroser Gase, entsprechend einer Gesamtgleichung



c) Durch Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ mit Ag_2SO_4 entsteht ein Sulfato-borazan der Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{N})_2 \cdot \text{B}_2(\text{SO}_4)_3$:



Dieses ist in inerten Lösungsmitteln unlöslich, von Wasser wird es hydrolysiert. Beim Erhitzen auf 150° im Vakuum zersetzt es sich unter Absublimieren von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$:



10. Eine Reihe weiterer Trichlor-trialkyl-borazane wurden neu dargestellt: Trichlor-dimethyl-benzyl-borazan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$, -dimethyl- β -chloräthyl-borazan $\text{ClC}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$, -methyl-diäthyl-borazan $\text{Me}\ddot{\text{A}}_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$, -triäthyl-borazan $\ddot{\text{A}}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$, Hexachlor-tetramethyl-äthylen-diborazan $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$, und die Einflussnahme der sterischen und induktiven Faktoren auf die Eigenschaften des Borazans verglichen.

a) Das Trichlor-triäthyl-borazan $\ddot{\text{A}}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ ist die weitaus labilste der untersuchten Verbindungen. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol tritt Solvolyse ein, mit Aceton bewirkt es dessen Kondensation zu Mesitylen. Schon bei -40° katalysiert es die Zersetzung von Diazomethan zu Polymethylen. Diese Reaktion ist charakteristisch für das freie BCl_3 , vom Trichlor-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ wird sie nicht gegeben.

Die gegenüber der Trimethyl-Verbindung und auch den Dimethyl-alkyl- und Methyl-dialkyl-Verbindungen stark verminderte Stabilität des Trichlor-triäthyl-borazans wird auf einen sterischen Effekt zurückgeführt. Die Modellbetrachtung lässt erkennen, dass bei der Besetzung des Stickstoffs mit drei Äthyl-(oder höheren Alkyl-)gruppen infolge der gleichsinnigen Abdrängung der Alkylreste durch die Chloratome die N-C-Bindungen ihre freie Drehbarkeit vollständig einbüßen. Der Vergleich mit den Verhältnissen bei homomorphen und isosteren Verbindungen bestätigt die gegebene Deutung.

Der induktive Einfluss der Chloräthylgruppe auf die Borazan-Stabilität im $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{Me}_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ ist vergleichsweise weit weniger gravierend.

b) Das Hexachlor-tetramethyl-äthylen-diborazan

$\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ unterscheidet sich vor allem in seinen physikalischen Eigenschaften von den übrigen untersuchten Verbindungen. Es löst sich nur mehr in Solvenzien mit auffallend hohem Dipolmoment und lässt sich - während alle anderen Borazane sehr kristallisationsfreudig sind - nur feinkristallin gewinnen. Die Erscheinung wird diskutiert.

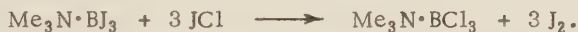
11. Reines Trijod-trimethyl-borazan $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BJ}_3$ ist hydrolyse- und alkoholysebeständig, in Gegenwart von elementarem Jod unterliegt es dagegen sofort der Solvolyse. Diese Erscheinung wird mit dem Auftreten eines Reaktionskomplexes gedeutet, in dem die Bor-Jod-Bindung durch eine Jodmolekel polarisiert wird:



und der deshalb mit nukleophilen Agenzien nach S_N1 zu reagieren vermag.

Aus Trijod-trimethyl-borazan und Jod bildet sich eine schwarzbraune Additionsverbindung. Sie entsteht beim Überleiten von Joddampf über das Borazan oder fällt beim Zusammengeben der benzolischen Lösungen von Borazan und Jod als Niederschlag aus und ist sehr hydrolyseempfindlich. Durch Vakuumsublimation wird sie wieder in die Komponenten gespalten.

12. Trijod-trimethyl-borazan setzt sich mit JCl in Schwefelkohlenstoff glatt zum Trichlor-trimethyl-borazan um:



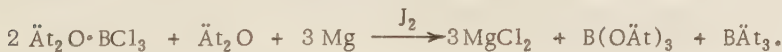
Es wird angenommen, dass der Halogenaustausch über einen Reaktionskomplex verläuft, welcher der unter 11. gegebenen Formulierung entspricht.

13. Weder das Tribrom-, noch das Trijod-trimethyl-borazan reagiert in siedendem Tetrahydrofuran mit Magnesium. Unter den gleichen Bedingungen wirkt auch Silber nicht auf das $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ ein.

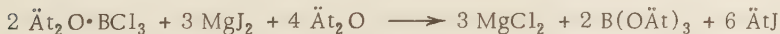
Natrium wirkt in siedendem Xylol, allerdings langsam, auf das Trichlor-trimethyl-borazan unter Zerstörung des Moleküls ein:



14. Auch eine ätherische Lösung des Trichlor-diäthyl-boroxans $\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ reagiert (bei 40°) nicht mit Magnesium. Zugewetztes Jod katalysiert eine Umsetzung nach:



Es wird gezeigt, dass es sich dabei um eine fünfstufige Reaktionsfolge handelt, deren Kernstück der Halogenaustausch zwischen dem Chlor-boroxan und dem Magnesiumjodid und der Zerfall des entstehenden Jod-boroxans bilden:



Diese Reaktion verläuft auch für sich quantitativ.

In Abwesenheit von Äther reagiert Bortrichlorid nicht mit Magnesiumjodid.

15. Wie das Diäthyläther-bortrichlorid $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$, reagieren auch ätherische Lösungen von BF_3 , SiF_4 und SiCl_4 mit MgJ_2 unter Halogenaustausch. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, auch die Reaktion des Siliciumtetrachlorids mit Äthern und Magnesium, die zu Silikonen führt ($\text{SiCl}_4 + \text{R}_2\text{O} + 2 \text{Mg} \longrightarrow \text{R}_2\text{SiO} + 2 \text{MgCl}_2$), durch Jod zu katalysieren und damit präparativ interessant zu machen.
16. Durch Umsetzen mit Ag_2SO_4 in ätherischer Suspension wird im Trichlor-diäthyl-boroxan $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ das Chlor durch Sulfatreste ersetzt:



Das entstehende Sulfato-boroxan $(\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{O})_2 \cdot \text{B}_2(\text{SO}_4)_3$ spaltet schon unter den Reaktionsbedingungen Diäthylsulfat ab; es entsteht ein ätherunlösliches Äthoxy-borsulfat $(\ddot{\text{A}}\text{tOBSO}_4)_n$:



in geringem Umfang auch ein ätherlösliches Diäthoxy-borsulfat $[(\ddot{\text{A}}\text{tO})_2\text{B}]\text{SO}_4$:



Beim Erhitzen über 40° zerfallen beide Verbindungen unter abermaliger Abspaltung von Diäthylsulfat.

Nach der Summengleichung:



entspricht die Zersetzung des Sulfato-boroxans $(\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{O})_2 \cdot \text{B}_2(\text{SO}_4)_3$ der des Sulfato-borazans $(\text{Me}_3\text{N})_2 \cdot \text{B}_2(\text{SO}_4)_3$ (vgl. 9c), doch gehorcht sie einem anderen Mechanismus.

Mein Lebenslauf

Geboren bin ich am 14. Dezember 1929 in München. Meine Eltern sind der Kaufmann Michael Schmidpeter und seine Ehefrau Maria, geborene Hammerstingl. Von Ostern 1936 an besuchte ich die Volksschule bis zur 4. Klasse und anschliessend die Gisela-Oberrealschule in München. 1948 bestand ich dort die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1949 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Im Dezember 1951 legte ich dort das Diplomchemiker-Vorexamen, im Herbst 1953 das Hauptexamen ab. Diplom- und Promotionsarbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München an. Zwischenzeitlich war ich im elterlichen Geschäft, das mein Vater nach dem Kriege wieder aufbaute, tätig.

1956 heiratete ich die in München geborene Gerlinde Bayer. Im Dezember desselben Jahres kam unser Sohn Stephan zur Welt.

Im Herbst 1958 beteiligte ich mich an der Neueinrichtung des chemischen Unterrichtes an der University of Maryland, Munich Branch und betreute in den beiden zurückliegenden Studienjahren das chemische Praktikum an diesem College.

Alfred Schmidpeter

